

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-287422

(43)Date of publication of application : 31.10.1995

(51)Int.Cl. G03G 9/113

(21)Application number : 06-250650

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 17.10.1994

(72)Inventor : OKADO KENJI
TAKIGUCHI TAKESHI
UKAI TOSHIYUKI
FUJITA RYOICHI

(30)Priority

Priority number : 05258491	Priority date : 15.10.1993	Priority country : JP
05280642	15.10.1993	JP
05280643	15.10.1993	JP
06 52582	28.02.1994	JP

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC CARRIER, TWO-COMPONENTS DEVELOPER AND IMAGE FORMING METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an electrophotographic carrier which is capable of improving rising of the electrostatic charge of toners and hardly generates charge-up under low humidity and leakage of the electrostatic charge under high humidity and with which stable images are obtainable by well electrostatically charging the toners under various environments.

CONSTITUTION: The carrier particles of the electrophotographic carrier composed of a carrier core material and carrier particles having silicone resin coating layers to coat this carrier core material have the ratio of the number of atoms of the silicon atoms and carbon atoms existing on the surfaces of the carrier particles by XPs measurement satisfying the following conditions; Si/C=0.1 to 2.0 and the metal atoms exist at 0.1 to 5 number % on the surfaces of the carrier particles. This two-component developer is obtd. by using such carrier. This image forming method has such two-component developer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.04.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3066942

[Date of registration] 19.05.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-287422

(43) 公開日 平成7年(1995)10月31日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/113

G 0 3 G 9/ 10

3 6 2

3 5 2

審査請求 未請求 請求項の数37 O L (全 44 頁)

(21) 出願番号 特願平6-250650

(22) 出願日 平成6年(1994)10月17日

(31) 優先権主張番号 特願平5-258491

(32) 優先日 平5(1993)10月15日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平5-280642

(32) 優先日 平5(1993)10月15日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平5-280643

(32) 優先日 平5(1993)10月15日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 岡戸 謙次

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72) 発明者 ▲瀧▼口 剛

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72) 発明者 鶴飼 俊幸

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 丸島 儀一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真用キャリア、二成分系現像剤及び画像形成方法

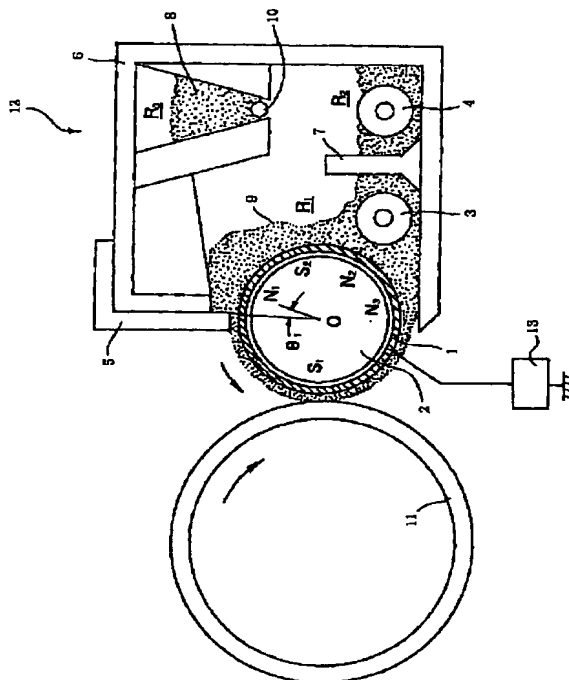
(57) 【要約】

【目的】 トナーの帯電の立ち上がりを良好にすることができ、低湿下でのチャージアップ及び高湿下での帯電のリークが生じにくく、各環境下においてトナーを良好に帯電し安定した画像を得ることが可能な電子写真用キャリアの提供。

【構成】 キャリア芯材及び該キャリア芯材を被覆するシリコン樹脂被覆層を有するキャリア粒子によって構成される電子写真用キャリアにおいて、該キャリア粒子は、XPS測定によるキャリア粒子の表面に存在する珪素原子と炭素原子との原子数の比が下記条件、

$$\text{Si}/\text{C}=0.1\sim 2.0$$

を満たし、かつ該キャリア粒子表面には、金属原子が0.1～5個数%存在する電子写真用キャリア、該キャリアを用いた二成分系現像剤及び二成分系現像剤を有する画像形成方法。



【特許請求の範囲】

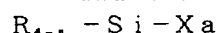
【請求項1】 キャリア芯材及び該キャリア芯材を被覆するシリコン樹脂被覆層を有するキャリア粒子によって構成される電子写真用キャリアにおいて、

該キャリア粒子は、XPS測定によるキャリア粒子表面に存在する珪素原子と炭素原子との原子数の比が下記条件

$$\text{Si}/\text{C} = 0.1 \sim 2.0$$

を満たし、かつ該キャリア粒子表面には、金属原子が0.1～5個数％存在することを特徴とする電子写真用キャリア。

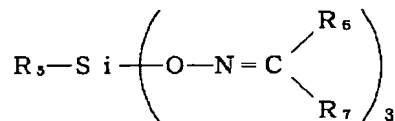
【請求項2】 該シリコン樹脂被覆層を形成するシリコン樹脂は、下記一般式



(式中、 R_{4-n} は、ビニル基、メタクリル基、エポキシ基、アミノ基、メルカプト基およびそれらの誘導体を示し、Xはハロゲンまたはアルコキシ基を示す。)で示されるカップリング剤を含有していることを特徴とする請求項1記載の電子写真用キャリア。

【請求項3】 該シリコン樹脂被覆層を形成するシリコン樹脂は、下記一般式

【外1】



(式中、 R_5 は CH_3 、 C_2H_5 、

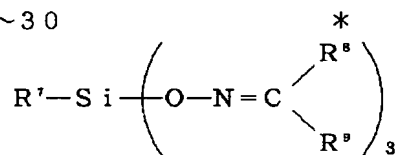
【外2】



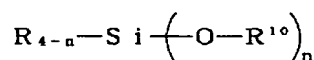
及びそれらの誘導体からなるグループから選択される置換基を示し、 R_6 及び R_7 は CH_3 、 C_2H_5 、及びそれらの誘導体からなるグループから選択される置換基を示す。)で示されるオキシムタイプの硬化剤を含有していることを特徴とする請求項1記載の電子写真用キャリア。

【請求項4】 該キャリア芯材に対するシリコン樹脂層の被覆量は、キャリア芯材100gに対する被覆量をagとし、被覆後のキャリアの比表面積を Scm^2/g としたときに、下記条件

$$(a/S) \times 10^4 = 2 \sim 30$$



(I V)



(V)

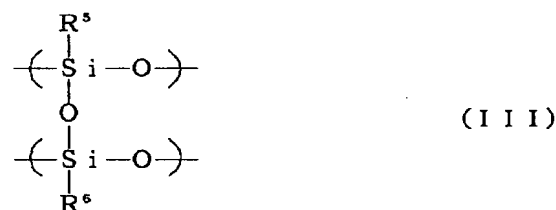
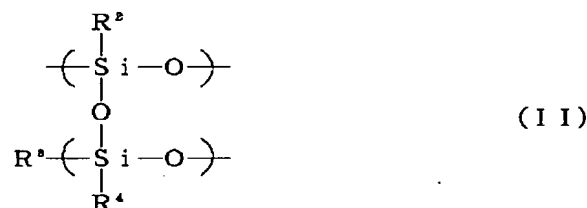
* (ここで、aは0.01～1.0である)を満足することを特徴とする請求項1記載の電子写真用キャリア。

【請求項5】 該キャリアは、25～65 μm の重量平均粒径を有しており、かつ重量分布において、26 μm 以上35 μm 未満の粒径のキャリア粒子を1～40重量％含有しており、35 μm 以上43 μm 未満の粒径のキャリア粒子を5～40重量％含有しており、かつ74 μm 以上のキャリア粒子を2重量％以下含有していることを特徴とする請求項1乃至4記載の電子写真用キャリア。

【請求項6】 該キャリアは、500Vの電圧を印加した時の電流値20～150 μA を有することを特徴とする請求項1乃至5記載の電子写真用キャリア。

【請求項7】 該シリコン樹脂被覆層は、下記一般式(I)、(II)及び(III)

【外3】



で示されるセグメントの集材体であるシリコン樹脂と下記一般式(IV)及び(V)

【外4】

(式中、 $R^0 \sim R^3$ はそれぞれメチル基、エチル基、フェニル基及びビニル基から選ばれる炭化水素基を、 R は電子供与基で置換されていても良い炭化水素基を、 n は1~3の整数を表す。)で示される化合物とを含む樹脂組成物によって形成されたことを特徴とする請求項1記載の電子写真用キャリア。

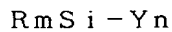
【請求項8】 該一般式(1)、(11)及び(111)で示されるセグメントの比は、下記条件

$$(1)/(11+111)=1/99 \sim 60/40$$

$$(11)/(111)=10/90 \sim 100/0$$

を満足することを特徴とする請求項7記載の電子写真用キャリア。

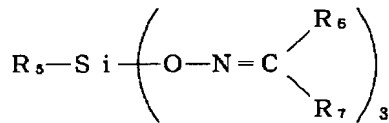
【請求項9】 該シリコーン樹脂被覆層を形成するシリコーン樹脂は、下記一般式



(式中、 R はアルコキシ基を示し、 Y はアミノ基を含有する炭化水素基を示し、 m は1~3の整数を示し、 n は1~3の整数を示す)で示されるアミノシランカップリング剤を含有しており、該キャリアは、25~60 μm の重量平均粒径を有し、かつ500Vの電圧を印加したときに電流値20~150 μA を有することを特徴とする請求項1記載の電子写真用キャリア。

【請求項10】 該シリコーン樹脂被覆層を形成するシリコーン樹脂は、少なくとも下記一般式

【外5】



(式中、 R_5 は CH_3 、 C_2H_5 、
【外6】



及びそれらの誘導体からなるグループから選択される置換基を示し、 R_6 及び R_7 は CH_3 、 C_2H_5 、及びそれらの誘導体からなるグループから選択される置換基を示す。)で示されるオキシムタイプの硬化剤をシリコーン樹脂固形分100重量部に対して0.1~10重量部含有しており、該キャリア芯材に対するシリコーン樹脂被覆層の被覆量は、キャリア芯材100gに対する被覆量を a gとし、被覆後のキャリアの比表面積を S cm²/gとしたときに、下記条件

$$(a/S) \times 10^4 = 2 \sim 30$$

(ここで、 a は0.01~1.0とする)を満足することを特徴とする請求項1記載の電子写真用キャリア。

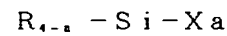
【請求項11】 トナー及びキャリアを有する二成分系現像剤において、該キャリアは、キャリア芯材及び該キャリア芯材を被覆するシリコーン樹脂被覆層を有するキャリア粒子によって構成されており、該キャリア粒子

は、XPS測定によるキャリア粒子表面に存在する珪素原子と炭素原子との原子数の比が下記条件

$$Si/C = 0.1 \sim 2.0$$

を満たし、かつ該キャリア粒子表面には、金属原子が0.1~5個数%存在することを特徴とする二成分現像剤。

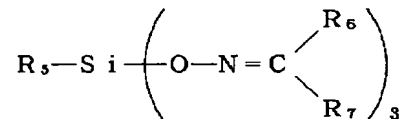
【請求項12】 該シリコーン樹脂被覆層を形成するシリコーン樹脂は、下記一般式



10 (式中、 R_{4-a} は、ビニル基、メタクリル基、エポキシ基、アミノ基、メルカプト基およびそれらの誘導体を示し、 X はハロゲンまたはアルコキシ基を示す。)で示されるカップリング剤を含有していることを特徴とする請求項11記載の二成分系現像剤。

【請求項13】 該シリコーン樹脂被覆層を形成するシリコーン樹脂は、下記一般式

【外7】



(式中、 R_5 は CH_3 、 C_2H_5 、
【外8】



及びそれらの誘導体からなるグループから選択される置換基を示し、 R_6 及び R_7 は CH_3 、 C_2H_5 、及びそれらの誘導体からなるグループから選択される置換基を示す。)で示されるオキシムタイプの硬化剤を含有していることを特徴とする請求項11記載の二成分系現像剤。

【請求項14】 該キャリア芯材に対するシリコーン樹脂層の被覆量は、キャリア芯材100gに対する被覆量を a gとし、被覆後のキャリアの比表面積を S cm²/gとしたときに、下記条件

$$(a/S) \times 10^4 = 2 \sim 30$$

(ここで、 a は0.01~1.0である)を満足することを特徴とする請求項1記載の二成分現像剤。

【請求項15】 該キャリアは、25~65 μm の重量平均粒径を有しており、かつ重量分布において、26 μm 以上35 μm 未満の粒径のキャリア粒子を1~40重量%含有しており、35 μm 以上43 μm 未満の粒径のキャリア粒子を5~40重量%含有しており、かつ74 μm 以上のキャリア粒子を2重量%以下含有していることを特徴とする請求項11乃至14記載の二成分系現像剤。

【請求項16】 該キャリアは、500Vの電圧を印加したときの電流値20~150 μA を有することを特徴とする請求項11乃至15記載の二成分系現像剤。

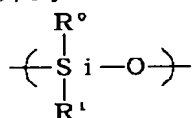
50 【請求項17】 該シリコーン樹脂被覆層は、下記一般

5

6

式 (I)、(II) 及び (III)

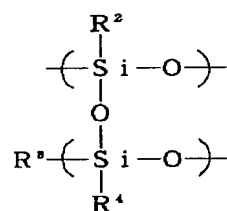
【外 9】



(I)

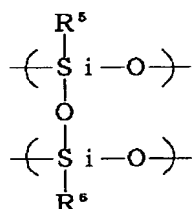
*で示されるセグメントの集材体であるシリコン樹脂と
下記一般式 (IV) 及び (V)

【外 10】



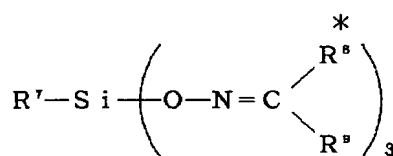
(II)

10

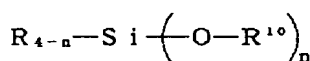


(III)

20



(IV)



(V)

(式中、 $R^0 \sim R^{10}$ はそれぞれメチル基、エチル基、フェニル基及びビニル基から選ばれる炭化水素基を、 R は電子供与基で置換されていても良い炭化水素基を、 n は1~3の整数を表す。)で示される化合物とを含む樹脂組成物によって形成されたことを特徴とする請求項1記載の二成分系現像剤。

【請求項18】 該一般式 (I)、(II) 及び (III) で示されるセグメントの比は、下記条件

$$(I) / (II + III) = 1/99 \sim 60/40$$

$$(II) / (III) = 10/90 \sim 100/0$$

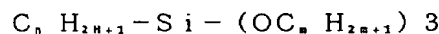
を満足することを特徴とする請求項17記載の二成分系現像剤。

【請求項19】 該トナーは、平均粒径0.2 μ m以下の外添剤を有することを特徴とする請求項11乃至18記載の二成分系現像剤。

【請求項20】 該トナーは、平均粒径0.002~0.2 μ mの外添剤を有することを特徴とする請求項11乃至18記載の二成分系現像剤。

【請求項21】 該トナーは、少なくともカップリング剤で表面処理した平均粒径が0.01~0.2 μ mの酸化チタン微粒子の外添剤を有し、かつ該キャリアのシリコン樹脂被覆層を形成するシリコン樹脂は、アミノシランカップリング剤を含有していることを特徴とする請求項11記載の二成分系現像剤。

【請求項22】 該トナーは、酸化チタン微粒子の外添剤を有しており、該酸化チタン微粒子は、水系中で下記一般式



$$n = 3 \sim 12$$

$$m = 1 \sim 3$$

で示されるカップリング剤を加水分解しながら表面処理されており、かつ重量平均粒径0.01~0.2 μ mを有し、疎水化度40~80%を有し、400nmにおける光透過率40%以上を有することを特徴とする請求項11乃至18記載の二成分系現像剤。

【請求項23】 トナー及びキャリアを有する二成分系

50

現像剤を現像剤担持体上で循環搬送し、潜像保持体とそれに対向する現像剤担持体の現像領域で、潜像を該現像剤担持体上の二成分系現像剤のトナーで現像する画像形成方法において、

該キャリアは、キャリア芯材及び該キャリア芯材を被覆するシリコン樹脂被覆層を有するキャリア粒子によって構成されており、該キャリア粒子は、XPS測定によるキャリア粒子表面に存在する珪素原子と炭素原子との原子数の比が下記条件

$$\text{Si}/\text{C} = 0.1 \sim 2.0$$

を満たし、かつ該キャリア粒子表面には、金属原子が0.1～5個数%存在することを特徴とする画像形成方法。

【請求項24】 該現像領域で該潜像保持体から該現像剤担持体にトナーを向かわせる第1電圧と、該現像剤担持体から該潜像保持体にトナーを向かわせる第2電圧と、該第1電圧と該第2電圧の間の第3電圧を該現像剤担持体に印加し、該潜像保持体と該現像剤担持体との間に現像電界を形成することにより該潜像保持体に保持されている潜像を該現像剤担持体上の二成分系現像剤のトナーで現像することを特徴とする請求項23記載の画像形成方法。

【請求項25】 該潜像保持体から該現像剤担持体にトナーを向かわせる第1電圧と該現像剤担持体から該潜像保持体にトナーを向かわせる第2電圧とを該現像剤担持体に印加する時間（ T_1 ）よりも、該第1電圧と該第2電圧との間の第3電圧を該現像剤担持体に印加する時間を長くすることを特徴とする請求項25記載の画像形成方法。

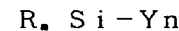
【請求項26】 該現像領域で該潜像保持体と該現像剤担持体との間に、該潜像保持体から該現像剤担持体にトナーが向かう電界と該現像剤担持体から該潜像保持体にトナーが向かう電界を少なくとも1回形成した後に、該潜像保持体の画像部ではトナーが該現像剤担持体から該潜像保持体に向い、該潜像保持体の非画像部では、トナーが該潜像保持体から該現像剤担持体に向う電界を形成することにより該潜像保持体に保持されている潜像を該現像剤担持体に担持されている二成分系現像剤のトナーで現像することを特徴とする請求項23記載の画像形成方法。

【請求項27】 該潜像保持体から該現像剤担持体にトナーが向かう電界と該現像剤担持体から該潜像保持体にトナーが向かう電界を形成する合計時間（ T_1 ）より、該潜像保持体の画像部ではトナーが該現像剤担持体から該潜像保持体に向い、該潜像保持体の非画像部では、トナーが該潜像保持体から該現像剤担持体に向かう電界を形成する時間の方を長くすることを特徴とする請求項26記載の画像形成方法。

【請求項28】 該現像剤担持体とこれに内蔵されたマグネットローラーのうち、該マグネットローラーと該現

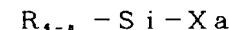
像剤担持体の両方を回転し、あるいは該マグネットローラーを固定して該現像剤担持体を回転し、該二成分系現像剤を該現像剤担持体上で循環搬送し、該現像領域で該潜像保持体と該現像剤担持体との間に、該潜像保持体から該現像剤担持体にトナーが向かう電界と該現像剤担持体から該潜像保持体にトナーが向かう電界を少なくとも1回形成した後に、該潜像保持体の画像部ではトナーが該現像剤担持体から該潜像保持体に向かい、該潜像保持体の非画像部では、トナーが該潜像保持体から該現像剤担持体に向かう電界を形成することにより該潜像保持体に保持されている潜像を該現像剤担持体に担持されている二成分系現像剤のトナーで現像する画像形成方法であって、

該潜像保持体から該現像剤担持体にトナーが向かう電界と該現像剤担持体から該潜像保持体にトナーが向かう電界を形成する合計時間（ T_1 ）より、該潜像保持体の画像部ではトナーが該現像剤担持体から潜像保持体に向い、該潜像保持体の非画像部では、トナーが該潜像保持体から該現像剤担持体に向かう電界を形成する時間の方を長くし、かつ該キャリアは、キャリア芯材の表面を少なくとも下記一般式



（式中、Rはアルコキシ基を示し、Yはアミノ基を含有する炭化水素基を示し、mは1～3の整数を示し、nは3～1の整数を示す。）で示されるアミノシランカップリング剤を含有する架橋シリコン樹脂で被覆したシリコン樹脂被覆層したキャリア粒子によって構成されており、該キャリアは重量平均粒径25～60 μm を有し、500Vの電圧を印加したとき電流値20～150 μA を有しており、該トナーは、重量平均粒径1～10 μm を有しており、かつ該トナーには、表面処理された重量平均粒径0.01～0.2 μm の酸化チタン微粒子が外添されていることを特徴とする請求項23記載の画像形成方法。

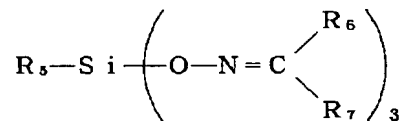
【請求項29】 該シリコン樹脂被覆層を形成するシリコン樹脂は、下記一般式



（式中、 R_4 は、ビニル基、メタクリル基、エポキシ基、アミノ基、メルカプト基およびそれらの誘導体を示し、Xはハロゲンまたはアルコキシ基を示す。）で示されるカップリング剤を含有していることを特徴とする請求項23記載の画像形成方法。

【請求項30】 該シリコン樹脂被覆層を形成するシリコン樹脂は、下記一般式

【外11】



(式中、 R_1 は CH_3 、 C_2H_5 、
【外12】



及びそれらの誘導体からなるグループから選択される置換基を示し、 R_6 及び R_7 は CH_3 、 C_2H_5 、及びそれらの誘導体からなるグループから選択される置換基を示す。)で示されるオキシムタイプの硬化剤を含有していることを特徴とする請求項23記載の画像形成方法。

【請求項31】 該キャリア芯材に対するシリコン樹脂層の被覆量は、キャリア芯材100gに対する被覆量を a gとし、被覆後のキャリアの比表面積を S cm^2/g としたときに、下記条件

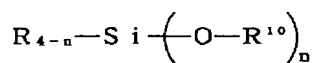
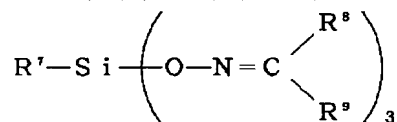
$$(a/S) \times 10^4 = 2 \sim 30$$

(ここで、 a は0.01~1.0である)を満足することを特徴とする請求項23記載の画像形成方法。

【請求項32】 該キャリアは、25~65 μm の重量平均粒径を有しており、かつ重量分布において、26 μm 以上35 μm 未満の粒径のキャリア粒子を1~40重量%含有しており、35 μm 以上43 μm 未満の粒径のキャリア粒子を5~40重量%含有しており、かつ74 μm 以上のキャリア粒子を2重量%以下含有していることを特徴とする請求項23又は29乃至31記載の画像形成方法。

【請求項33】 該キャリアは、500Vの電圧を印加した時の電流値20~150 μA を有することを特徴とする請求項23又は29乃至32記載の画像形成方法。

【請求項34】 該シリコン樹脂被覆層は、下記一般*



(式中、 $R^0 \sim R^{10}$ はそれぞれメチル基、エチル基、フェニル基及びビニル基から選ばれる炭化水素基を、 R は電子供与基で置換されていても良い炭化水素基を、 n は1~3の整数を表す。)で示される化合物とを含む樹脂組成物によって形成されたことを特徴とする請求項23記載の画像形成方法。

【請求項35】 該一般式(I)、(II)及び(III)で示されるセグメントの比は、下記条件

$$(I)/(II+III) = 1/99 \sim 60/40$$

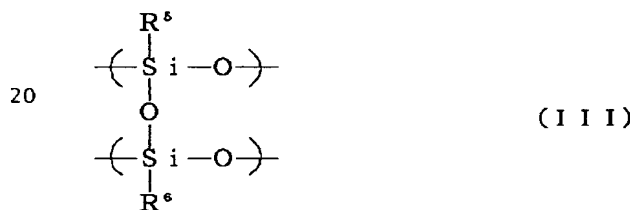
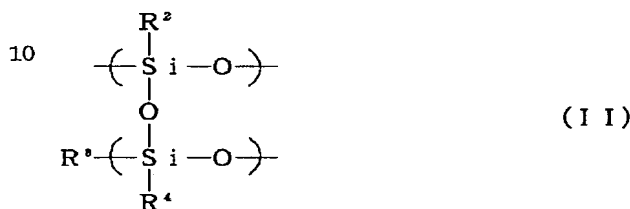
$$(II)/(III) = 10/90 \sim 100/0$$

を満足することを特徴とする請求項34記載の画像形成方法。

【請求項36】 該トナーは、平均粒径0.2 μm 以下の外添剤を有することを特徴とする請求項23又は29

*式(I)、(II)及び(III)

【外13】



で示されるセグメントの集材体であるシリコン樹脂と下記一般式(IV)及び(V)

【外14】

(IV)

(V)

乃至35記載の画像形成方法。

【請求項37】 該トナーは、平均粒径0.002~0.2 μm の外添剤を有することを特徴とする請求項23又は29乃至35記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電子写真、静電記録、静電印刷の如き静電潜像を現像するのに用いられる二成分系現像剤を構成する電子写真用キャリア、該キャリアを用いた二成分系現像剤及び該二成分系現像剤を用いた画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】静電手段によって光導電材料の表面に像を形成し現像することは従来周知である。

【0003】即ち、米国特許第2,297,691号明細書、特公昭42-23910号広報及び特公昭43-24748号広報に記載されている通り多数の方法が知られている。一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電氣的潜像を形成し、次いで該潜像上にトナーと呼ばれる極く微細に粉碎された検電材料を付着させることによって静電潜像に相当するトナー像を形成する。

【0004】次いで必要に応じて紙の如き画像支持体表面にトナーを転写した後、加熱、加圧或は溶剤蒸気により定着し複写物を得るものである。トナー画像を転写する工程を有する場合には、通常残余のトナーを除去するための工程が設けられる。

【0005】電氣的潜像をトナーを用いて可視化する現像方法は、例えば、米国特許第2,221,776号明細書に記載されている粉末雲法、同第2,618,552号明細書に記載されているカスケード現像法、同第2,874,063号明細書に記載されている磁気ブラシ法、及び同第3,909,258号明細書に記載されている導電性磁性トナーを用いる方法その他、現像剤担持体（現像スリーブ）と光導電層の間に交流成分と直流成分からなるバイアス電界を印加し現像を行う特開昭62-63970号広報に開示されている、所謂J/B現像法がある。

【0006】その代表的な方法としては、磁気ブラシ法がある。すなわち、キャリアとして鋼、フェライトなど磁性を有する粒子を用い、トナーと磁性キャリアとからなる現像剤は磁石で保持され、その磁石の磁界により、現像剤をブラシ状に配列させる。この磁気ブラシが光導電層上の静電潜像面と接続すると、トナーのみがブラシから静電潜像へ引きつけられ現像を行うものである。

【0007】これらの現像方法に適用される二成分系現像剤を構成するキャリアは、導電性キャリアと絶縁性キャリアに大別され、導電性キャリアとしては通常酸化又は未酸化の鉄分が用いられるが、この鉄粉キャリアを成分とする現像剤においては、トナーに対する摩擦帯電性が不安定であり、さらに現像剤により形成される可視像にカブリが発生する問題点がある。即ち現像剤の使用に伴ない、鉄粉キャリア粒子の表面にトナー粒子が付着、蓄積（スペイント・トナー）する為、キャリア粒子の電気抵抗が増大して、バイアス電流が低下し、しかも摩擦帯電性が不安定となり、この結果形成される可視像の画像濃度が低下しカブリが増大する。従って鉄粉キャリアを含有する現像剤を用いて電子複写装置により連続的に複写を行うと、少数回で現像剤が劣化する為、現像剤を早期に交換することが必要となり、結局コストが高いものとなる。

【0008】絶縁性キャリアとしては一般に鉄、ニッケル、フェライトの如き強磁性体より成るキャリア芯材の表面を絶縁性樹脂により均一に被覆したキャリアが代表

的なものである。このキャリアを用いた現像剤においてはキャリア表面にトナー粒子が融着することが導電性キャリアの場合に比べて著しく少なく、同時にトナーとキャリアとの摩擦帯電性を制御することが容易であり耐久性に優れ使用寿命が長い点で特に高速の電子複写機に好適であるという利点がある。

【0009】絶縁性キャリアに対して要求される特性は種々あるが、特に重要な特性として適当な帯電性、耐衝撃性、耐摩耗性、コアと被覆材料との良好な密着性、電荷分布の均一性を挙げることができる。

【0010】上記諸要求特性を考慮すると、従来使用されてきた絶縁性キャリアは依然として改善すべき問題を残しており、完全なものは今のところ知られていない。例えば、アクリル系樹脂をキャリアの被覆材として用いることは、特開昭47-13954号広報、特開昭60-208765号広報で開示されている。特に分子量については、特開昭60-208767号広報で開示されており、分子量を一定管理することにより被覆されたキャリアの帯電性が安定化することが知られている。ところが、被覆樹脂をキャリア芯材に付着させるには、装置の条件や被覆を行う環境、特に湿度の影響を受けやすく、たとえそれらを厳しく管理しても樹脂を安定的に芯材に付着させ、十分な帯電性、耐久性を持たせる為には、未だ満足がゆくものがないのが現状である。

【0011】一方、トナー融着の如きキャリアのスベント化を防ぐために表面エネルギーの小さい樹脂を被覆層として用いることにより耐久性を向上させる提案がなされており、例えば表面エネルギーの小さい樹脂としてシリコーン樹脂が挙げられる。

【0012】シリコーン樹脂は表面張力が低いこと以外に撥水性が高いという利点を持つ。反面、シリコーン樹脂は接着性が悪い為被覆層に使用した場合剥離し易いという問題点を持つ。

【0013】この問題点を改善する為に、例えば樹脂変成シリコーン樹脂を用いる方法（特開昭55-127569号広報）、ビニルシランを含有せしめ他の樹脂と反応させる方法（特開昭56-32149号広報）、トリアルコキシシランとエチルセルロースとの混合物を用いる方法（USP3,840,464）、オルガノシリコーンターポリマーとポリフェニレン樹脂との混合物を用いる方法（USP3,849,127）が提案されているが、その被覆膜の形成の為300℃以上の高温が必要であったり、シリコーン樹脂と他の樹脂との相溶性が悪く被覆膜が不均一になり期待される特性が得られないと言う問題があった。さらに比較的低い硬化温度にて被覆膜を作る事も提案されている（特開昭55-127569号広報）が、接着性が不十分であり且つ被覆膜の強靱性が不十分である為摩耗し易く、例えば高速複写機のような現像部内での強い長時間の攪拌により、キャリア粒子が現像部内壁や感光体表面に衝突したり、又は粒子間

同士が衝突すると、シリコン樹脂被覆層が時間とともに摩損、剥離して、摩擦帯電がトナーとシリコン樹脂間の帯電から、トナーとキャリア芯材の帯電へと変化する為、現像剤の帯電量が一定に保たれず、画像品質の劣化をきたすものであった。

【0014】近年、複写機等においてモノカラー複写からフルカラー複写への展開が急速に進みつつあり、2色カラー複写機やフルカラー複写機の検討及び実用化もなされている。例えば「電子写真学会誌」Vol. 22, No. 1 (1983)や「電子写真学会誌」Vol. 25, No. 1, P52 (1986)のごとく色再現性、階調再現性の報告もある。

【0015】しかしテレビ、写真、カラー印刷物のように実物と直に対比されることはなく、また、実物よりも美しく加工されたカラー画像を見なれた人々にとっては、現在実用化されているフルカラー電子写真画像は必ずしも満足しうるものとはなっていない。

【0016】フルカラー電子写真法によるカラー画像形成は一般に3原色であるイエロー、マゼンタ、シアンの3色のカラートナーを用いてすべての色の再現を行うものである。

【0017】その方法は、まず原稿からの光をトナーの色と補色の関係にある色分解光透過フィルターを通して光導電層上に静電潜像を形成させ、ついで現像、転写工程を経てトナーを支持体に保持させる。この工程を順次複数回行い、レジストレーションを合わせつつ、同一支持体にトナーを重ねあわせた後、一回の定着によって最終のフルカラー画像を得る。

【0018】一般に現像剤がトナーとキャリアからなる所謂二成分系の現像方式の場合において現像剤は、キャリアとの摩擦によってトナーを所要の帯電量及び帯電極性に帯電せしめ、静電引力を利用して静電像を現像するものであり、従って良好な可視画像を得るためには、主としてキャリアとの関係によって定まるトナーの摩擦帯電性が良好であることが必要である。

【0019】長期の使用において、キャリアの劣化をいかにして防止するかも重要な点である。長期間コピーを行うと、付着物や表面の変質等によりキャリアが劣化し、トナーに対する帯電付与能が弱まり、トナーの飛散やカブリの如き画像欠陥が生じる。

【0020】今日上記のような問題に対してキャリアコア剤、キャリアコート剤の探索やコート量の最適化、あるいはトナーに加える電荷制御剤、流動性付与剤の検討、さらには母体となるバインダーの改良などいずれも現像剤を構成する材料において優れた摩擦帯電性を達成すべく多くの研究がなされている。

【0021】例えば帯電性微粒子のごとき帯電補助剤をトナーに添加する技術として、特公昭52-32256号公報、特開昭56-64352号公報には、トナーと逆極性の樹脂粉末を、特開昭61-160760号公報

にはフッ素含有化合物を、それぞれ現像剤に添加し、安定した摩擦帯電性を得るという技術が提案されており、今日でも多くの帯電補助剤の開発が行われている。

【0022】さらに上記のごとき帯電補助剤を添加する手法としては色々工夫されている。例えばトナー粒子と帯電補助剤との静電力或は、ファンデルワールス力によりトナー粒子表面に付着せしめる手法が一般的であり、攪拌、混合機等が用いられる。しかしながら該手法においては均一に添加剤をトナー粒子表面に分散させることは容易ではなく、またトナー粒子に未付着で添加剤同士が凝集体となって、所謂遊離状態となった添加剤の存在を避けることは困難である。この傾向は、帯電補助剤の比電気抵抗が大きいほど、粒径が細かいほど顕著となってくる。このような場合、現像剤としての影響が出てくる。例えば、トナーの摩擦帯電量が不安定となり画像濃度が一定せず、またカブリの多い画像となる。

【0023】さらに、連続コピーを行うと帯電補助剤の含有量に変化し初期時の画像品質を保持することができないと言う欠点を有していた。

【0024】他の添加手法としては、トナーの製造時に結着樹脂や着色剤とともに、あらかじめ帯電補助剤を添加する手法がある。しかしながら、荷電制御剤の均一化が容易でない事、実質的に帯電性に寄与するのは、トナー粒子表面近傍のものであり、粒子内部に存在する帯電補助剤や荷電制御剤は帯電性に寄与しないため、帯電補助剤の添加量や表面への分散のコントロールが容易ではない。このような手法で得られたトナーにおいてもトナーの摩擦帯電量が不安定であり前述のごとき現像剤特性を満足するものを容易に得ることができないように帯電補助剤を使用するだけでは十分満足な品質のものが得られていないのが実情である。

【0025】更に近年、複写機の高精細、高画質化の要求が市場では高まっており、当該技術分野では、トナーの粒径を細かくして高画質カラー化を達成しようという試みがなされているが、粒径が細かくなると単位重量当たりの表面積が増え、トナーの帯電電量が大きくなる傾向があり、画像濃度薄や、耐久劣化が懸念されるところである。加えてトナーの帯電電量が大きいために、トナー同士の付着力が強く、流動性が低下し、トナー補給の安定性や補給トナーへのトリボ付与に問題が生じてくる。

【0026】カラートナーの場合は、磁性体や、カーボンブラックの如き導電性物質を含まないので、帯電をリークする部分がなく一般に帯電電量が大きくなる傾向にある。この傾向は、特に帯電性能の高いポリエステル系バインダーを使用したときにより顕著である。

【0027】特にカラートナーにおいては、下記に示すような特性が強く望まれている。

(1) 定着したトナーは、光に対して乱反射して、色再現性を妨げることをないように、トナー粒子の形が判別

できないほどのほぼ完全溶解に近い状態となる必要がある。

(2) そのトナー層の下にある異なった色調のトナー層を妨げない透明性を有する着色トナーでなければならない。

(3) 構成する各トナーはバランスのとれた色相及び分光反射特性と十分な彩度を有しなければならない。

【0028】このような観点から多くの結着樹脂に関する検討がなされているが未だ上記の特性をすべて満足するトナーは開発されていない。今日当該技術分野においてはポリエステル系樹脂がカラー用結着樹脂として多く用いられているが、ポリエステル系樹脂からなるトナーは一般に湿度の影響を受け易く、低湿下での帯電量過大、高湿下での帯電量不足といった問題が起こり易い。

【0029】更に上記のような問題点を解決する目的で何らかの添加剤を使用した場合、キャリア汚染が問題となる。これによりキャリアの帯電能力が阻害され、帯電量の低下、画像カブリ、トナー飛散が発生する。従って、前記添加剤に対して汚染に強いキャリア設計が求められる。それにとともに、当然ながら帯電性に優れた設計をしなければならず、広範な環境においても安定した帯電量を有するカラートナーの開発とともに、現像剤として長期にわたり良好な画像を維持する寿命の長いカラー現像剤を達成するためのキャリア設計が急務とされている。

【0030】さらに、前記静電潜像の現像において、粒径の細かいトナーは比較的大粒子であるキャリアと混合され、電子写真用現像剤として用いられる。トナーとキャリアの両者の組成は、相互の接触摩擦により、トナーが光導電層上の電荷と反対の極性を帯びるように選ばれ、さらに、両者の接触摩擦の結果、キャリアはトナーを表面に静電的に付着させ、現像剤として現像装置内を搬送し、光導電層上にトナーを供給する。

【0031】しかしながら、このような二成分現像剤を用い電子複写装置で多数枚連続複写を行うと、初期には鮮明で良好な画質を持った画像が得られるが、数万枚複写後はカブリの多いエッジ効果が著しく、階調性及び鮮明性に乏しい画像となる。

【0032】有彩色トナーを用いるカラー複写においては、連続階調性は画質に影響を及ぼす重要な因子であり、多数枚複写後に画像の周辺部のみが強調されるエッジ効果が生じることは画像の階調性を大きく損なう。実際の輪郭の近傍にエッジ効果による擬似輪郭を形成するように、カラー複写における色再現性を含めた、複写再現性を高めるものとなる。従来の白黒コピーで使用される画像面積は10%以下であり、画像としては手紙、文獻、報告書のように、ほとんどライン画像部分であるのに対して、カラー複写の場合、画像面積が最低でも20%以上であり、画像は写真、カタログ、地図、絵画のように階調性を有するベタ画像がかなりの頻度または領域

を占めている。

【0033】このような、画像面積が大きい原稿を用いて連続複写を行うと、通常、初期は高画像濃度の複写物が得られるが、しだいに二成分現像剤へのトナー補給が間に合わなくなり、濃度低下が生じたり、帯電不十分の状態では、補給トナーとキャリアとの混合がなされ、カブリの原因となったり、現像スリーブ上で部分的なトナー濃度（トナーとキャリアとの混合比を示す）の増減が生じ画像のカスレや画像濃度の一様性が得られなくなる傾向がある。この傾向は、トナーを小径化した場合一層顕著である。

【0034】これは、現像剤中のトナー内包量（すなわち、トナー濃度）が低すぎることで、または補給トナーと二成分現像剤中のキャリア間のすみやかな摩擦帯電の立ち上がりが悪く、非制御的な不十分な帯電量のトナーが現像に関与することなどにより、これらの現像不足やカブリが発生すると思われる。カラー現像剤としては大画像面積の原稿の連続的な複写で良画質の画像を常に出力できる能力は必須である。従来画像面積が大きくトナー消費量が非常に多い原稿に対処するため、現像剤自身の改良よりも現像装置の改良により多くは対応していた。すなわち、現像スリーブの静電潜像への接触機会を高めるために、現像スリーブの周速を早めたり、或は現像スリーブの大きさを大口径のものにすることが行われている。

【0035】これらの対策は現像能力はアップするものの、現像装置からのトナー飛散による機内への汚染や、現像装置駆動への過負荷により装置寿命が著しく制限を受けることが生ずる。さらには、現像剤の現像能力不足を補うために多量の現像剤を現像装置内に投入することで対応する場合もあるが、これらも、複写機の重量の増加、装置の大型化によるコストアップ、上述と同様に現像装置駆動への過負荷を招く結果となり、あまり好ましいものではない。

【0036】そこで長期にわたり、高画質を維持する目的でキャリアだけでなく現像方法からの改良検討が報告されている。

【0037】例えば、キャリアの平均粒径や粒度分布を示唆したものとして、特開昭51-3238号公報、特開昭58-144839号公報、特開昭61-204646号公報がある。特開昭51-3238号公報は大まかな粒度分布を言及している。しかしながら、現像剤の現像性や現像装置内での搬送性に密接に関係している磁気特性については具体的に開示していない。さらに実施例中のキャリアは全て250メッシュ以上が約80重量%以上もあり、平均粒径も60μm以上である。

【0038】特開昭58-144839号公報は、単に平均粒径のみを開示するものであって感光体へのキャリア付着に影響を及ぼす微粉量や画像の鮮鋭性に影響を与える粗粉量まで言及しカラー複写の特性を考慮して詳細

にその分布まで記載してはいない。さらに、特開昭 61-204646 号公報は複写装置と適当な現像剤の組み合わせを発明の骨子としており、キャリアの粒度分布や磁気特性については具体的に記載していない。さらには、該現像剤がなぜその複写装置に有効なのかさえも開示されていない。

【0039】特開昭 49-70630 号公報は、キャリアの磁気力に関して記載しているが、これらはキャリア素材として、フェライトよりも比重の大きい鉄粉についてのものであり、飽和磁気も高いものである。これら鉄粉キャリアは従来多く使用されてきたが、比重が大きいため複写装置の重量化や駆動トルクの過負荷を生じやすく、環境依存性も大きい。

【0040】特開昭 58-23032 号公報に記載されているフェライトキャリアは、多孔性の空孔の多い材料についてのものであり、このようなキャリアはエッジ効果が発生しやすく耐久性に乏しいものであり、カラー用キャリアとしては不適當であることが判明している。

【0041】今まで、少量の現像剤で、画像面積の大きい画像を連続複写することが可能であり、耐久後もエッジ効果が生じないカラー複写特有の特性をも満足しうる現像剤が待望されている。現像剤及びキャリアに関して検討が行われているが、それらのほとんどは白黒複写を考慮して提案されたものであり、フルカラー複写用にも適用できるものとして提案されたものは極めてわずかである。ほとんどベタ画像に近い 20% 以上の画像面積をもつ画像を複写しつづける能力やエッジ効果の軽減、一枚の複写物中での画像濃度の均一性を保持しうる能力を有するキャリアが待望されている。

【0042】そこで、特開平 2-281280 号公報では、微粉の存在量及び粗粉の存在量をコントロールした粒度分布の狭いキャリアを提案して、現像特性の向上したキャリアが達成されている。

【0043】しかしながら、先に述べたように、複写機の高精細、高画質化の要求が市場では高まっており、当該技術分野では、トナーの粒径を細かくして高画質カラー化を達成しようという試みがなされているが、粒径が細くなると単位重量当りの表面積が増え、トナーの帯電電量が大きくなる傾向にあり、画像濃度薄や、耐久劣化が懸念されるところである。

【0044】このように、トナー粒径を細かくしたことによる画像濃度薄や耐久劣化防止、あるいは、現像効率向上を目的としてキャリアの更なる小径化が試みられている。しかしながら、このようなキャリアにおいては、耐久による帯電電量変化に対処できるだけの十分な品質が得られていないのが現状である。

【0045】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題点を解決した電子写真用キャリア、該キャリアを用いた二成分系現像剤及び該二成分系現像剤を用いた画像形成

方法を提供することを目的とする。

【0046】本発明は、トナーの帯電の立ち上がりを良好にすることができ、酸化チタンの如きトナーの外添剤の付着が生じにくく、さらに低湿下でのチャージアップや高湿下での帯電のリークが生じにくく各環境下においてトナーを良好に帯電し、安定した画像を得ることが可能な電子写真用キャリア、該キャリアを用いた二成分系現像剤及び該二成分系現像剤を用いた画像形成方法を提供することを目的とする。

【0047】本発明は、トナーに対して十分なマイナスの電荷を与えることが可能であり、かつ物理的な衝撃に強く被覆層の剥れが生じにくい電子写真用キャリア、該キャリアを用いた二成分系現像剤及び該二成分系現像剤を用いた画像形成方法を提供することを目的とする。

【0048】本発明は、各環境下での帯電性、機械的強度、キャリア芯材の密着性に優れた耐久性の良い電子写真用キャリア、該キャリアを用いた二成分系現像剤及び該二成分系現像剤を用いた画像形成方法を提供することを目的とする。

【0049】本発明は、大画像面積のカラー原稿の連続複写を行っても画像濃度の低下、及びカスレの生じない電子写真用キャリア、該キャリアを用いた二成分系現像剤及び該二成分系現像剤を用いた画像形成方法を提供することを目的とする。

【0050】本発明は、トナーとキャリア間の摩擦帯電のすみやかな立上りの得られる電子写真用キャリア、該キャリアを用いた二成分系現像剤及び該二成分系現像剤を用いた画像形成方法を提供することを目的とする。

【0051】本発明は、現像器内での搬送性の良好な電子写真用キャリア、該キャリアを用いた二成分系現像剤及び該二成分系現像剤を用いた画像形成方法を提供することを目的とする。

【0052】本発明は、カブリのない鮮明な画像特性を有し、画像濃度が高く、細線再現性、ハイライト部の階調性の優れた電子写真用キャリア、該キャリアを用いた二成分系現像剤及び該二成分系現像剤を用いた画像形成方法を提供することを目的とする。

【0053】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明は、以下の構成により前記目的を達成する。

【0054】本発明は、キャリア芯材及び該キャリア芯材を被覆するシリコン樹脂被覆層を有するキャリア粒子によって構成される電子写真用キャリアにおいて、該キャリア粒子は、XPS 測定によるキャリア粒子表面に存在する珪素原子と炭素原子との原子数の比が下記条件 $Si/C = 0.1 \sim 2.0$

を満たし、かつ該キャリア粒子表面には、金属原子が 0.1~5 個数%存在することを特徴とする電子写真用キャリアに関する。

【0055】本発明は、トナー及びキャリアを有する二

成分系現像剤において、該キャリアは、キャリア芯材及び該キャリア芯材を被覆するシリコン樹脂被覆層を有するキャリア粒子によって構成されており、該キャリア粒子は、XPS測定によるキャリア粒子表面に存在する珪素原子と炭素原子との原子数の比が下記条件

$$\text{Si}/\text{C} = 0.1 \sim 2.0$$

を満たし、かつ該キャリア粒子表面には、金属原子が0.1～5個数%存在することを特徴とする二成分系現像剤に関する。

【0056】本発明は、トナー及びキャリアを有する二成分系現像剤を現像剤担持体上で循環搬送し、潜像保持体とそれに対向する現像剤担持体の現像領域で、潜像を該現像剤担持体上の二成分系現像剤のトナーで現像する画像形成方法において、該キャリアは、キャリア芯材及び該キャリア芯材を被覆するシリコン樹脂被覆層を有するキャリア粒子によって構成されており、該キャリア粒子は、XPS測定によるキャリア粒子表面に存在する珪素原子と炭素原子との原子数の比が下記条件

$$\text{Si}/\text{C} = 0.1 \sim 2.0$$

を満たし、かつ該キャリア粒子表面には、金属原子が0.1～5個数%存在することを特徴とする画像形成方法に関する。

【0057】以下、本発明の構成を詳細に説明する。

【0058】本発明者らは、キャリア芯材及び該キャリア芯材の表面を被覆するためのシリコン樹脂被覆層を有するキャリア粒子を有するキャリアを使用するにあたり、キャリア粒子表面の珪素及び炭素原子の個数の比と、金属原子がキャリア粒子表面に存在する比率が決定的に重要であることを見出した。

【0059】その理由は、第一に、珪素原子がキャリア粒子表面に多量に存在すると、トナーの帯電の立ち上がりが遅くなる。これは、珪素化合物の表面エネルギーが小さい故に、キャリアがトナーを取り込みにくくなり、立ち上がりが遅くなると考えられる。逆に炭素原子が多いと、酸化チタン粒子が付着し、キャリア劣化を引き起こす。

【0060】第二に、金属原子のキャリア粒子表面における存在比率を適度に調整することで、キャリアのチャージアップを防ぐことが可能となる。しかしながら、その比率はコート剤との関係により適宜設計する必要がある。

【0061】従って、キャリア粒子表面の珪素及び炭素原子の個数の比と、金属原子がキャリア粒子表面に存在する比率を最適に設定することにより、キャリア汚染の防止、各環境での安定した帯電付与能、良好な帯電の立ち上がり特性を同時に満足することができる。

【0062】珪素原子と炭素原子の比は下記条件

$$\text{Si}/\text{C} = 0.1 \sim 2.0$$

を満たすことが好ましく、更に好ましくは、下記条件

$$\text{Si}/\text{C} = 0.1 \sim 0.7$$

を満たすことが良い。

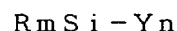
【0063】 Si/C が0.1より小さい場合には、酸化チタンが付着し易くなり、2.0を超える場合には、帯電の立ち上がりが悪くなる。

【0064】金属原子はキャリア粒子表面に0.1～5個数%存在するのが好ましい。金属原子の存在量が0.1個数%より小さい場合には、特に低湿下でチャージアップが発生し、5個数%を超える場合には、高湿下で帯電のリークが生じる。

【0065】本発明のキャリアに用いられるシリコン樹脂は、アミノシランカップリング剤を含有することがトナーの帯電の立ち上がりを良好にし、トナーに十分な電荷を与えることができ、さらに被覆層の剥離が生じにくいことから好ましい。

【0066】その理由は、第一にアミノ基を有しているため、一般的な負帯電性のカラートナーに対しては、マイナスの電荷の帯電付与能が大きく、本発明の帯電的には中性に近い酸化チタン微粒子を用いたトナーに対しても、十分な電荷を与えることができるからであり、第二に、カップリング反応により網目構造を取るため、物理的な衝撃に強く、コートの剥れが生じないからである。

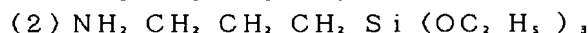
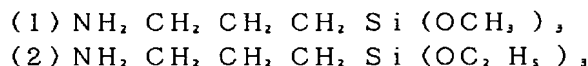
【0067】本発明のキャリアに使用するアミノカップリング剤は、下記一般式



(式中、Rはアルコキシ基を示し、Yはアミノ基を含有する炭化水素基を示し、mは1～3の整数を示し、nは3～1の整数を示す。)で示すものが使用可能である。

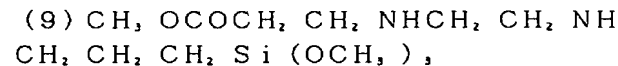
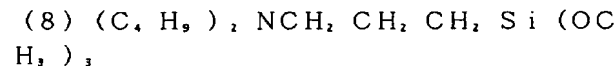
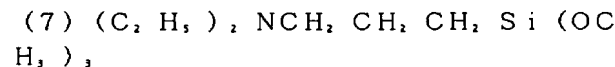
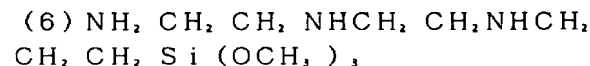
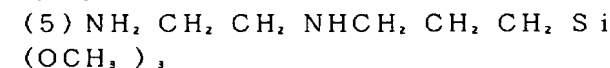
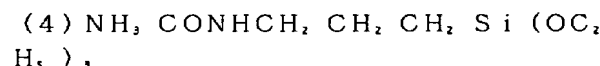
【0068】例えば、下記の具体的化合物例(1)～(14)で示されるものを使用することができる。

【0069】



【0070】

【外15】



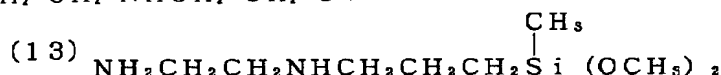
$$H_3 \rangle,$$
$$(11) \text{CH}_3 \text{CH}_2 \text{NHCH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{Si}(\text{OCH}_3)_3$$

(12) $\text{CH}_3 \text{ CH}_2 \text{ CH}_2 \text{ CH}_2 \text{ NHCH}_2 \text{ CH}_2 \text{ C}^*$

$$*H_2Si(OCH_3)_2$$

[0071]

【外 16】


$$(14) \text{NH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{Si}(\text{OCH}_3)_3$$

【0072】これらは、1種または2種以上使用することができる。

【0073】この中で本発明に好適に使用されるのは、相溶性、反応性、安定性の点で、1個の水素原子を有する窒素原子を少なくとも一つ有する以下のカップリング剤である。

[0074] (4) $\text{NH}_2\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$

$$(5) \text{NH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{NHCH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{Si}(\text{OCH}_3)_3$$

(6) NH₂, CH₂, CH₂, NHCH₂, CH₂NHCH₂, ※

$$\times \text{CH}_2 \text{ CH}_2 \text{ Si (OCH}_3)_3$$

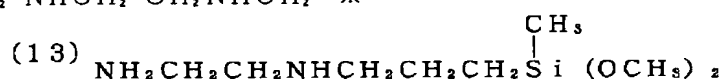
(9) $\text{CH}_2 \text{OCOCH}_2 \text{CH}_2 \text{NHCH}_2 \text{CH}_2 \text{NH}$
10 $\text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

(10) $C_6H_5-NHCH_2CH_2CH_2Si(OC_6H_5)_3$,

$$(11) \text{CH}_3 \text{CH}_2 \text{NHCH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{Si}(\text{OCH}_3)_3$$
$$(12) \text{CH}_3 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{NHCH}_2 \text{CH}_2 \text{C} \\ \text{H}_3 \text{Si} (\text{OCH}_3)_2,$$

【0075】

【外 17】



【0076】上記化合物のアルコキシ基が塩素原子であるアミノシランカップリング剤も同様に使用可能である。更に、二種類以上のカップリング剤を混合して用いても良い。

【００７７】本発明において上記アミノシランカップリング剤の添加量は、シロキサン固形分１００部に対して０．１～８重量部、好ましくは０．３～５重量部が好ましい。０．１重量部未満では十分な添加効果が得られず、帯電性の劣化、被覆強度の低下を生じ、８重量部を超えると十分な反応が行われず、逆に被覆強度の低下が生じてしまう。

【0078】本発明においては、カップリング剤としては、さらに下記一般式

$$R_{i+1} = S_i - X_a$$

(式中、R₁は、ビニル基、メタクリル基、エポキシ基、アミノ基、メルカプト基およびそれらの誘導体を示し、Xはハロゲンまたはアルコキシ基を示す)で示されるカップリング剤を併用しても良い。

【0079】このようなカップリング剤としては、以下の具体的化合物例（15）～（17）で示すものが挙げられる。

[0 0 8 0]

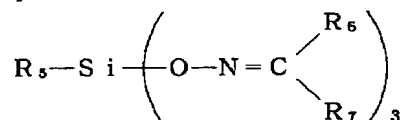
$$(15) \text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}-(\text{OCH}_2)_n$$
$$(16) \text{CH}_3 - \text{Si} - (\text{OCH}_3)_3$$
$$(17) \text{CH}_3 - \text{Si} - (\text{OC}_2\text{H}_5)_3$$

【0081】さらに、本発明をより効果的にするために、
は、架橋シリコン樹脂の硬化剤として、少なくとも下

記一般式

【0082】

【外18】



(式中、R₁ はCH₃、C₂H₅、

【0083】

【外 19】

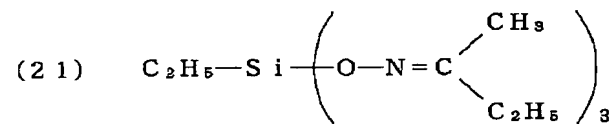
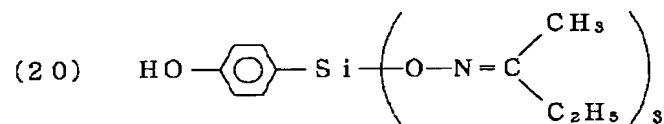
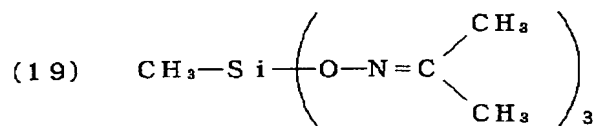
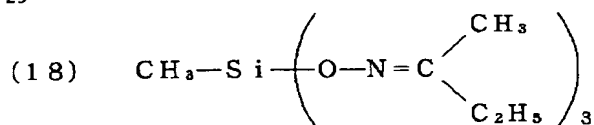


及びそれらの誘導体からなるグループから選択される置換基を示し、 R_1 及び R_2 は CH_3 、 C_6H_5 及びそれらの誘導体からなるグループから選択される置換基を示す。)で示されるオキシムタイプの硬化剤を用いることが好適である。すなわち、シリコーン樹脂中の残存 $SiOH$ 基の適度なコントロール、保存安定性、コストの面でオキシムタイプのシランカップリング剤は非常に優れている。

【００８４】本発明における硬化剤は、例えば、以下の具体的化合物例（１８）～（２１）で示すものが挙げられる。

【0085】

【外20】



【0086】本発明において、上記オキシムタイプの硬化剤の添加量は、シロキサン固形分100重量部に対して0.1~10重量部、好ましくは0.5~5重量部添加することが良い。0.1重量部未満では、十分な架橋効果が得られず、10重量部を超える場合には、残渣が十分に除去できなかったり反応不十分の化合物が残存してしまい、帯電特性、強度が低下してしまう。

【0087】本発明において、上記のアミノシランカップリング剤は、公知のシリコーン樹脂に含有させて使用する。例えば、ジメチルシロキサンの如きオルガノシロキサン結合からなるシリコーン樹脂や、エポキシ変性、アミノ変性、カルボキシル変性、アルキル変性又はアクリル変性の如き各種変性成分で変性されたシリコーン樹脂を使用することができる。

【0088】該アミノシランカップリング剤を含有したシリコーン樹脂でキャリア芯材表面を被覆する方法としては、被覆剤を溶剤中に溶解もしくは懸濁せしめて塗布しキャリアに付着せしめる方法、単に粉体で混合する方法がいずれも適用できる。

【0089】本発明において、キャリアの重量平均径は、好ましくは10~100 μm 、より好ましくは25~65 μm 、さらに好ましくは30~65 μm であることがトナーの混合、搬送性向上の点で好ましい。さらに、重量分布において26 μm 以上35 μm 未満の粒径のキャリア粒子を1~40重量%含有しており、35 μm 以上43 μm 未満の粒径のキャリア粒子を5~40重量%含有しており、かつ74 μm 以上のキャリア粒子を2重量%以下含有しているときに良好な画像を維持できることから好ましい。

【0090】さらに好ましくは、キャリアの重量分布において26 μm 以上35 μm 未満のキャリア粒子を2~33重量%含有しており、35 μm 以上43 μm 未満のキャリア粒子を8~35重量%含有しており、かつ74 μm 以上のキャリア粒子を0~1.0重量%含有していることが良い。

【0091】本発明においては、良好な多色カラー画像を得るために、シャープメルトな着色樹脂粒子を使用することが好ましい。反面この着色樹脂粒子は非常に潜像担持体上に融着しやすい。

【0092】一旦着色樹脂粒子が潜像担持体に融着すると、潜像担持体上に電荷が蓄積し、現像バイアス電位 V_{oc} と潜像の暗部電位 V_o に関し、 $|V_{oc}-V_o|$ が200Vを超えるようになる。そうすると、35 μm 以下のキャリア粒子が潜像担持体上に付着するようになり、潜像担持体上の融着物を削り取る効果を発揮し画像欠陥が解消される。

【0093】このとき、26 μm 以上35 μm 未満の粒径のキャリア粒子が40重量%を超えると、 $|V_{oc}-V_o|$ が200Vよりも小さい部分にも付着するようになり、画像欠陥や、ドラムの削れのごとき問題を生じやすくなる。

【0094】一方、26 μm 以上35 μm 未満の粒径のキャリア粒子が1重量%未満であると、キャリアの研磨効果が不十分になりやすく、融着物を削り取って画像欠陥の解消機能が不十分になりやすい。

【0095】本発明のキャリアは、500Vの電圧を印加したときの電流値が20~150 μA 、より好ましくは30~140 μA であることが好ましい。20 μA 未

30

40

50

満であると、キャリア表面の電荷の逃げ場所がなくなり、キャリア表面に電荷が蓄積され、トナーが離れにくくなり、現像性が低下し、150 μ Aを超えると、電荷の保持力が小さすぎ、特に高湿下の放置後の帯電量が低下する。

【0096】本発明のキャリアの芯材に用いられる磁性粒子の材質としては、特に限定されず、扁平状、海綿状、コイン状、球状、真球状の如き種々の形状の酸化鉄粉、銅、マンガン、コバルト、ニッケル、亜鉛、スズ、マグネシウム、鉛、ストロンチウム、バリウム、リチウムの如き金属、それらの合金または酸化物、それらの一種以上含有して成るフェライト、種々の樹脂と磁性粉との混合物からなる粒子を使用することができる。

【0097】キャリア芯材との接着性を向上せしめる為に変性シリコーン樹脂を用いることも提案されており、アルキッド変性、エポキシ変性、アクリル変性、ポリエステル変性、フェノール変性、メラニン変性、ウレタン変性等の変性シリコーン樹脂を使用することもできる。

【0098】低表面エネルギーを保ったまま接着性を高めるために、種々の添加剤を併用する方法が提案されている（特開平2-33159号公報）。

【0099】これらの添加剤は、シリコーン樹脂あるいはそれ自身との反応により接着性に加え強靱性も付与するものである。しかしながら、特開平2-33159号公報に示されているものはアルコキシシランであり、カップリング剤としては反応性の低いものであり、効果が不十分のため高い強靱性が得られない。

【0100】アルコキシシランを大量に添加した場合、反応性が低いためコート層中に液状のまま残りやすく、被覆膜の強靱性がさらに低下してしまう。

【0101】反応性の高いシランカップリング剤として脱離基がオキシムタイプ（オキシシラン）、アセトンタイプ（プロペノキシシラン）、酢酸タイプ（アセトキシシラン）のものが知られている。特にオキシムタイプは特開平2-33159号公報にも記載されている通り保存安定性、コストの面で好ましい材料と言える。

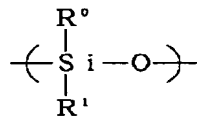
【0102】しかしながら本発明者等の検討では、オキシムタイプのシランカップリング剤（アルキルトリオキシシラン）をシリコーン樹脂と共に被覆した場合、確かに接着性及び強靱性が増し、機械的耐久性は向上したが、高湿下での帯電特性は逆に低下してしまった。これは、シランカップリング剤の脱離基であるオキシムが沸点が高いためコート層中に残存しやすく、疎水性が低下したためと思われる。

【0103】そこで本発明者等が鋭意検討した結果、脱離基であるアルコールが揮発しやすいためコート層中に残存しにくいアルコキシシラン（特に好ましくは疎水性の高いアルキルアルコキシシラン）及び反応性の高いオキシシランを併用した、ある程度フレキシビリティを有するシリコーン樹脂で被覆したキャリアは、機械的耐久性に加え高湿下での帯電特性においても優れた性能を示すことが明らかとなった。

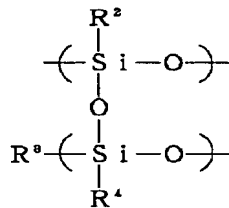
【0104】従って、本発明に用いられるシリコーン樹脂被覆層は、下記一般式（I）～（III）で表わされるセグメントの集合体であるシリコーン樹脂と下記一般式（IV）及び（V）で表される化合物とを含む樹脂組成物を用いることが特に好ましい。

【0105】

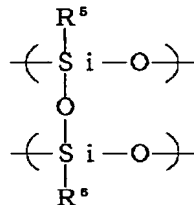
【外21】



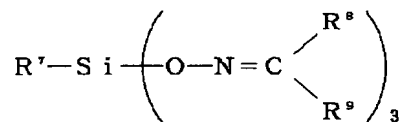
(I)



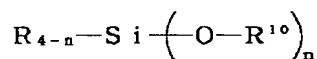
(II)



(III)



(IV)



(V)

(但し、 $\text{R}^0 \sim \text{R}^{10}$ はそれぞれメチル基、エチル基、フェニル基、ビニル基)から選ばれる炭化水素基を、Rは電子供与基で置換されていても良い炭化水素基を、nは1~3の整数を表す。)

【0106】さらに上記セグメント(I)~(III)の比は、好ましくは、下記条件

$$(I)/(II+III) = 1/99 \sim 60/40$$

$$(II)/(III) = 10/90 \sim 100/0$$

を満たすことが良く、より好ましくは、下記条件

$$(I)/(II+III) = 2/88 \sim 50/50$$

$$(II)/(III) = 30/70 \sim 100/0$$

を満たすことが良い。

【0107】(I)/(II+III) < 1/99あるいは(II)/(III) < 10/90ではポリマーのフレキシビリティあるいは弾力性が低いため、脱離したアルコールおよびオキシムがポリマー中に残存しやすく、好ましい帯電特性が得られず、あるいは被膜がもろくなるため破損が生じやすくなる。一方、(I)/(I

40

II+III) > 60/40では直鎖成分が多いために強靱性が低下し、好ましい耐久性が得られにくい。

【0108】本発明においては、前述した一般式(I)~(III)で表されるセグメントを含むシリコーン樹脂に、前記一般式(IV)及び(V)で表される化合物をそれぞれ好ましくは0.1~10重量部、更に好ましくは0.5~8重量部添加し、(IV)、(V)の総和として好ましくは0.5~20重量部、更に好ましくは0.5~15重量部とすることにより、上述した性能を持つキャリアが得られる。(IV)及び(V)の含有量が0.1重量部未満では、十分な効果が得られず、10重量部を超える場合では脱離したオキシムや未反応の化合物(V)が残存しやすく帯電特性、強靱性が低下してしまう。

【0109】本発明に用いられるオキシシラン(IV)及びアルコキシシラン(V)の具体例としては下記の具体的化合物例(22)~(23)及び(24)~(26)で示すようなものが挙げられるが、これらに限定さ

50

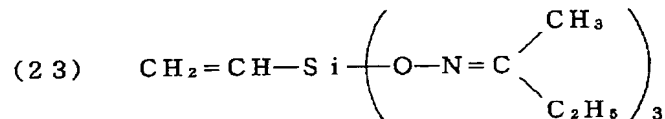
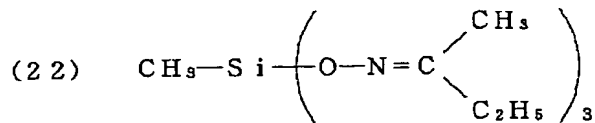
れることはない。

【0110】

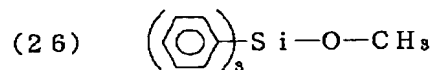
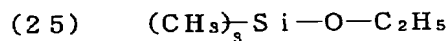
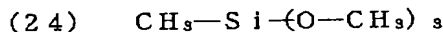
*【外22】

*

オキシシラン



アルコキシシラン



【0111】本発明の被覆材コートキャリアは、特に粒径が小さい場合に優れた帯電特性を示すことも明らかとなった。これは、一般にキャリア粒径が小さくなるにつれキャリア表面積が増大し、表面に存在する吸着水量も増加する。そのため、架橋用官能基部分の加水分解が促進され、キャリアコア表面へのシリコン樹脂の被膜性が高まるためと推測される。

【0112】但し、粒径が小さすぎる場合、現像剤の流動性が低下してしまい、細線の再現性が低下したり、帯電量の立ち上がりが遅くなってしまふ。

【0113】この適正なキャリア粒度としては、重量平均粒径が25~65 μmのものが良い。この範囲よりも小さくなると現像剤としての流動性が低下し、大きすぎると特に高温下での帯電特性の耐久性が低下する。

【0114】本発明において、キャリア芯材の被覆を前記一般式(I)~(III)で表されるセグメントの集合体であるシリコン樹脂と前記一般式(IV)~

(V)で示される化合物とを含む樹脂組成物を用いて行う場合には、被覆層を形成する樹脂のキャリア芯材に対する塗布量は、樹脂固形分が好ましくは0.01重量%~10重量%、より好ましくは0.1重量%~5重量%である。0.05重量%未満では、キャリア芯材の樹脂による被覆効果が十分でなく、10重量%を超える塗布量は無意味であり、製造上からも過剰な樹脂が単独で存在する場合もあり、好ましくない。

【0115】キャリア芯材への樹脂被覆のためには、式

(I)~(V)で表される樹脂組成物を適当な溶媒に溶解し得られる溶液中に芯材料を浸漬し、しかる後に脱溶媒、乾燥、高温焼付けする方法、あるいは芯材料を流動化床中で浮遊させ、前記共重合体溶液を噴霧塗布し、乾燥、高温焼付けする方法を利用することができる。

【0116】さらに、シリコン樹脂の被覆量は、キャリア芯材100gに対する被覆量をa gとし、被覆後のキャリアの比表面積をS cm²/gとしたときに下記関係

$$(a/S) \times 10^4 = 2 \sim 30$$

(ここで、aは0.01~1.0とする。)を満たすことが好ましく、より好ましくは下記関係

$$(a/S) \times 10^4 = 5 \sim 20$$

(ここで、aは0.01~1.0とする。)を満たすことが良く、このような被覆量の関係にあるときに、キャリア表面上でレジン硬化時に、カップリング反応時の残渣がレジン中から除去されやすく耐久性及び帯電性を含め非常に優れた特性を示すものである。

【0117】本発明をより効果的にするためには、aは0.02~0.8であることが好ましく、より好ましくは0.05~0.5であることが良い。

【0118】さらに、キャリアの比表面積(S cm²/g)は、好ましくは280~600 cm²/g、より好ましくは300~560 cm²/gであることが前記の被覆量とキャリアの比表面積との関係を満たすことから特に好ましい。

30

40

50

【0119】キャリア芯材への樹脂被覆のためには、樹脂組成物を適当な溶媒に溶解し得られる溶液中にキャリア芯材を浸漬し、しかる後に脱溶媒、乾燥、高温焼付する方法、あるいは芯材料を流動化床中で浮遊させ、前記共重合体溶液を噴霧塗布し、乾燥、高温焼付けする方法を利用することができる。

【0120】かくして得られる本発明のキャリアはトナーと混合して二成分系現像剤すなわち、静電潜像現像用の磁性ブラシ現像剤として使用される。

【0121】次に本発明の二成分系現像剤に関して説明する。

【0122】本発明の二成分系現像剤において、トナーとしては結着樹脂中に着色剤を分散させた、通常電子写真法で使用されているいかなるトナーを使用することもでき、特に制限されるものではない。

【0123】本発明に係るキャリアとトナーと混合して二成分現像剤を調製する場合、その混合比率は現像剤中のトナー濃度として、1.0重量%~12重量%、好ましくは2重量%~9重量%にすると通常良好な結果が得られる。トナー濃度が1.0重量%未満では画像濃度が低く実用不可となり、12重量%を超える場合はカブリや機内飛散を増加せしめ、現像剤の耐用寿命を短める。

【0124】本発明において、トナーをカラートナーとして用いた場合に使用される着色剤としては、例えばフタロシアニンブルー、インダスレンブルー、ピーコックブルー、パーマネントレッド、レーキレッド、ローダミンレーキ、ハンザイエロー、パーマネントイエロー、ベンジンイエローの如き公知の染料を広く使用することができる。その含有量としては、OHPフィルムの透過性に対し敏感に反映するよう結着樹脂100重量部に対して12重量部以下であり、好ましくは0.5~9重量部である。

【0125】本発明に係るトナーには、荷電特性を安定化するために荷電制御剤を配合しても良い。その際トナーの色調に影響を与えない無色又は淡色の荷電制御剤が好ましい。本発明において使用することの出来る荷電制御剤としては、アミノ化合物、第4級アンモニウム化合物及び有機染料、特に塩基性染料及びその塩、ニグロシン塩基、サリチル酸キレート化合物が挙げられる。これらの中で特に負荷電制御剤としては例えばアルキル置換サリチル酸の金属錯体（例えばジ-tert-ブチルサリチル酸のクロム錯体又は亜鉛錯体）の如き有機金属錯体が好ましい。荷電制御剤をトナーに配合する場合には結着樹脂100重量部に対して0.1~10重量部、好ましくは0.5~8重量部添加するのが良い。

【0126】本発明のトナーには必要に応じてトナーの特性を損ねない範囲で添加剤を混合しても良く、そのような添加剤としては、例えばテフロン、ステアリン酸亜鉛、ポリフッ化ビニリデンの如き滑剤、或いは定着助剤

（例えば低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレンなど）があげられる。

【0127】本発明のトナーの製造にあたっては、熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機によってトナー構成材料を良く混練した後、機械的な粉碎、分級によって得る方法、結着樹脂溶液中に着色剤の如きトナー構成材料を分散した後、噴霧乾燥することにより得る方法、又は、結着樹脂を構成すべき単量体に所定材料を混合した後、この乳化懸濁液を重合させることによりトナーを得る重合トナー製造法その他公知のトナーの製造方法が応用できる。

【0128】本発明の着色剤含有粒子（トナー）に使用する結着物質としては、従来電子写真用トナー結着樹脂として知られている各種の材料樹脂が用いられる。

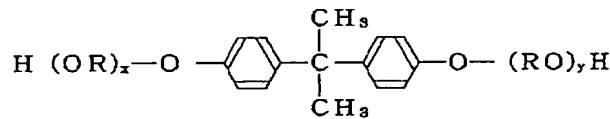
【0129】例えば、ポリスチレン、ポリP-クロルスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の単重合体、スチレン-P-クロルスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン- α -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール、ポリアミド、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族または脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスなどが単独或は混合して使用できる。

【0130】これらの樹脂の中で、特に負帯電能の高いポリエステル系樹脂を用いた場合本発明の効果は絶大である。即ち、ポリエステル系樹脂は、定着性に優れ、カラートナーに適している反面、負帯電能が強く帯電が過大になりやすいが、本発明の構成にポリエステル樹脂を用いると弊害は改善され、優れたトナーが得られる。

【0131】特に下記一般式

【0132】

【外23】



(式中Rはスチレン又はプロピレン基であり、x、yはそれぞれ1以上の整数であり、かつx+yの平均値は2~10である。)

【0133】で示されるビスフェノール誘導体もしくは置換体をジオール成分とし、2価以上のカルボン酸又はその酸無水物又はその低級アルキルエステルとからなるカルボン酸成分(例えばフマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸など)とを共縮重合したポリエステル樹脂がシャープな溶融特性を有するのでより好ましい。

【0134】本発明においては、トナーに外添剤を添加することが好ましく、該外添剤の平均粒径は、好ましくは0.2μm以下、より好ましくは0.002~0.2μm、さらに好ましくは0.01~0.2μmであることが良い。

【0135】該外添剤の平均粒径が0.2μmより大きい場合には、トナーの流動性を向上させる効果が少なくなる。特に0.002μm以上であると外添剤同志の凝集が生じにくく流動性向上効果がより一層得られる。

【0136】該外添剤としては、フッ素樹脂粉末、脂肪酸金属塩、金属酸化物の如き一般的に外添剤として知られているものを用いることが可能であり、酸化チタン、シリカ、アルミナが好ましい。

【0137】さらに本発明は、トナーの外添剤として、少なくとも酸化チタン微粒子を含有することが、帯電をより安定化するために好ましい。

【0138】特に好ましくは、水系中でカップリング剤を加水分解しながら表面処理を行ったアナターゼ型酸化チタン微粒子が、帯電の安定化、流動性の付与の点等で極めて有効である。これは、一般に知られている流動向上剤としての疎水性シリカでは達成できなかったものである。

【0139】その理由としては、シリカ微粒子がそれ自身強いネガ帯電性であるのに対して、酸化チタン微粒子はほぼ中性の帯電性であることに起因する。従来より疎水性酸化チタンを添加することが提案されているが、酸化チタン微粒子は本来表面活性がシリカに比べて小さく、疎水化は必ずしも十分に行われていなかった。処理剤を多量に使用したり、高粘性の処理剤等を使用した場合、疎水化度は確かに上がるものの、粒子同士の間が合し、流動性付与と帯電の安定化と流動性付与の両立は必ずしも達成されていなかった。

【0140】一方、疎水性シリカは、その流動性付与能は確かにすぐれているものの、多量に含有させると逆にその強帯電性故、静電凝集を起こし、流動性付与能は低下してしまう。その点、酸化チタンは、量を増やす程、

トナーの流動性は向上する。

【0141】アナターゼ型酸化チタンを使用することは、例えば特開昭60-112052号公報等に提案されているが、アナターゼ型酸化チタンは、体積固有抵抗が10⁷Ωcm程度と小さく、そのまま使用したのでは特に高湿下での帯電のリークが早く、必ずしも帯電の安定化の点で満足のいくものではなく改良の必要があった。

【0142】さらに疎水化酸化チタンをトナーに含有する例として、特開昭59-52255号公報にアルキルトリアルコキシシランで処理した酸化チタンを含有するトナーが提案されているが、酸化チタンの添加により、確かに電子写真諸特性は向上しているものの、酸化チタンの表面活性は元来小さく処理の段階で合一粒子が生じたり、疎水化が不均一であったり、必ずしも満足のいくものではなかった。

【0143】本発明者らは、トナーの帯電性の安定性について鋭意検討した結果、特定のカップリング剤を水系中で加水分解しながら処理した、平均粒径0.01~0.2μm、疎水化度20~80%であるアナターゼ型酸化チタンが、均質な疎水化処理が行え、粒子同士の間が合し、その酸化チタンを含有したトナーが、帯電の安定化、流動性付与の点で極めて有効であることを見出したのである。

【0144】すなわち、水系中でアナターゼ型酸化チタン微粒子を機械的に一次粒径となるよう分散しながらカップリング剤を加水分解しながら表面処理することで、気相中で処理するより、粒子同士の間が合しにくく、さらに、処理による粒子間の帯電反発作用が働き、アナターゼ型酸化チタン微粒子はほぼ一次粒子の状態で表面処理されることがわかった。

【0145】カップリング剤を水系中で加水分解しながら酸化チタン表面を処理する際に、酸化チタン微粒子を一次粒子に分散させるための、機械的な力を加えるため、クロロシラン類や、シラザン類のようにガスを発生するようなカップリング剤を使用する必要もなく、さらに、これまで気相中では粒子同士が合一して使用できなかった高粘性のカップリング剤も使用できるようになり、疎水化の効果は絶大である。

【0146】酸化チタン微粒子の表面処理に使用できるカップリング剤としては、シランカップリング剤、チタンカップリング剤が挙げられる。好ましく用いられるのはシランカップリング剤であり、一般式

R_nSiY_{3-n}

R: アルコオキシ基

m: 1~3の整数

Y: アルキル基

ビニル基、グリシドキシ基、メタクリル基を含む炭化水素基

n: 1~3の整数

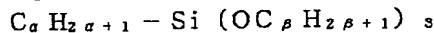
で表されるものである。

【0147】このシランカップリング剤としては、例えばビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、n-ヘキサデシルトリメトキシシラン、n-オクタデシルトリメトキシシランを挙げることができる。

【0148】このシランカップリング剤の中でも特に好ましくは、下記一般式

【0149】

【外24】



(式中、αは4~12の数を表し、βは1~3の数を表す)で示す化合物が良い。

【0150】ここで、一般式におけるαが4より小さいと、処理は容易となるが疎水性が十分に達成できなく、αが13より大きいと疎水性は十分になるが、酸化チタン粒子同士の合が多くなり、流動性付与能が低下してしまう。βは3より大きいと反応性が低下して疎水化が十分に行われなくなってしまう。したがって本発明においてαは4~12、好ましくは4~8、βは1~3、好ましくは1~2であることが良い。

【0151】本発明においては、上記カップリング剤の処理に加えてさらにシリコーンオイルで処理することで、トナーの転写性も向上し、より好ましい。その処理方法としては、同一水系中で行うことが効率の点で好ましい。

【0152】カップリング剤およびシリコーンオイルの処理量は酸化チタン100重量部に対して、1~50重量部、好ましくは3~40重量部とし、疎水化度を20~80%、好ましくは40~80%にすれば良い。

【0153】すなわち、疎水化度は20%より小さいと、高湿下での長期放置による帯電低下が大きく、ハード側での帯電促進の機構が必要となり、装置の複雑化となり、疎水化度が80%を超えると体積固有抵抗の小さいアナターゼ型酸化チタンを使用して酸化チタン自身の帯電コントロールが難しくなり、結果として低湿下でトナーがチャージアップしてしまう。

【0154】本発明において酸化チタンの平均粒径は流動性付与の点から0.01~0.2μmが良い。粒径が0.2μmより大きいと、流動性不良によるトナー帯電が不均一となり、結果としてトナー飛散、カブリが生じ

てしまう。平均粒径が0.01μmより小さいと、トナー表面に埋め込まれやすくなりトナー劣化が早く生じてしまい、耐久性が逆に低下してしまう。この傾向は、本発明に用いられるシャープメルト性のカラートナーにおいてより顕著である。

【0155】本発明において、酸化チタンの処理方法としては、水系中で酸化チタンを機械的に一次粒径となるように分散しながら、カップリング剤を加水分解させて処理する方法が効果的であり、溶剤を使用しない点でも好ましい。

【0156】さらに、上述のようにして、処理された酸化チタンの400nmの光長における光透過率が40%以上であることが好ましい。

【0157】すなわち、本発明に使用される酸化チタンは、一次粒子径は0.2~0.01μmと非常に小さいものであるが、実際トナー中に含有させた場合、必ずしも一次粒子には分散しているわけではなく、二次粒子で存在している場合もありうる。したがって、いくら一次粒子径が小さくても、二次粒子としての挙動する実効径が大きくては、本発明の効果は低減してしまう。しかるに、可視領域の下限波長である400nmにおける光透過率が高いものほど、二次粒子径が小さく、流動性付与能、カラートナーの場合におけるOHPの投影像の鮮明さの点で良好な結果が期待できる。400nmを選択した理由は紫外と可視の境界領域であり、光波長の1/2以下の粒径のものは透過するといわれていることから、それ以上の波長の透過率は当然大きくなり、あまり意味のないものである。

【0158】さらに、本発明者らは、X線回折による酸化チタンの結晶型が、格子常数(a)が3.78Å、格子常数(b)が9.49Åであるアナターゼ型であることを確認している。

【0159】一方で、疎水性の微粒径酸化チタンを得る方法として、揮発性のチタンアルコキシドを低温酸化し、球状化した後表面処理を施し、アモルファスの球状酸化チタンを得る方法も知られているが、出発物質が高価である点および製造装置が複雑である点を考えると、本発明にコスト的に及ばない。

【0160】以上説明してきた酸化チタンは、重量平均径4~10μmのトナーと組合せた場合、好適に作用する。すなわち、トナーを小粒径化すると重量あたりの表面積が増大し、摺擦による過剰帯電を生じやすくなる。これに対して帯電を制御し、流動性を付与できる酸化チタン微粒子の効果は大きい。本発明に好適な酸化チタンの含有量は0.5~5重量%、好ましくは0.7~2.5重量%である。

【0161】前述の酸化チタン微粒子をトナーの外添剤として使用することで、高画質、環境安定性に優れたトナーの設計が可能となったが、従来の一般的なキャリアと組み合わせて使用すると、酸化チタン微粒子がキャリ

ア表面に付着し、キャリア汚染を起こし易いことがわかった。汚染が起こると、酸化チタン微粒子が帯電的にほぼ中性であることが災いし、キャリアの帯電能力が大幅に低下し、カブリ、トナー飛散が発生した。

【0162】しかしながら、前述の酸化チタンを外添剤として用いたトナーと本発明の前述のキャリアとを組合わせることにより上記の問題点を解決できるという効果を有している。

【0163】本発明のキャリアの中でも特にキャリア芯材の表面をアミノシランカップリング剤を含有する架橋性シリコン樹脂で被覆し、かつXPS測定によるキャリア粒子表面に存在する珪素原子と炭素原子との原子数の比が下記条件

$$Si/C = 0.1 \sim 2$$

を満たし、かつ金属原子がキャリア表面に0.1～5個数%存在するキャリアが最適である。

【0164】従来シリコン樹脂で被覆したキャリアは、表面エネルギーが小さく、キャリア劣化しにくいという利点があった。しかし、シリコン樹脂被覆キャリアは、例えばアクリル樹脂被覆キャリアと比較すると帯電の立ち上がりが悪く、特に低湿下ではトナーの帯電量が徐々に立ち上がり、初期に対して画像濃度の低下が発生した。特に、本発明の酸化チタン微粒子を使用したトナーはその傾向が激しかった。さらに、使用するシリコン樹脂によっては、アクリル樹脂被覆キャリア等と同様にキャリア汚染が発生し、シリコン樹脂被覆キャリアが最適とは言えなかった。

【0165】しかしながら、酸化チタン微粒子を外添したトナーに本発明の前記のキャリアを使用することによって、多数枚コピーにおいてもキャリア劣化が発生せず、初期の高画質の画像を保持することができる。更に、あらゆる環境において、良好な帯電性と帯電の立ち上がりの特性を得ることが可能となる。

【0166】次に上記二成分系現像剤を用いた本発明の画像形成方法について説明する。

【0167】本発明の画像形成方法は、トナー及びキャリアを有する二成分系現像剤を現像剤担持体上で循環搬送し、潜像保持体とそれに対向する現像剤担持体の現像領域で潜像を該現像担持体上の二成分系現像剤のトナーで現像するものである。

【0168】キャリアの磁気特性は現像スリーブに内蔵されたマグネットローラーによって影響され、現像剤の現像特性及び搬送性に大きく影響を及ぼすものである。

【0169】本発明の画像形成方法においては、現像スリーブ（現像剤担持体）とこれに内蔵されたマグネットローラーのうち、例えばマグネットローラーを固定して現像スリーブを単体で回転し、磁性粒子からなるキャリアと絶縁性カラートナーからなる二成分系現像剤を現像スリーブ上で循環搬送し、該二成分系現像剤にて静電潜像保持体表面に保持された静電潜像を現像するものであ

る。

【0170】本発明の画像形成方法においては、①該マグネットローラーが反発極を有する5極構成とし、②現像領域における磁束密度が500～1200 Gaussであり、③キャリアの飽和磁化が90～35 emu/gである場合には、カラー複写において画像の均一性や階調再現性にすぐれ好適である。

【0171】飽和磁化が90 emu/g（3000エルステッドの印加磁場に対し）を超える場合であると、現像時に感光体上の静電潜像に対向した現像スリーブ上のキャリアとトナーにより構成されるブラシ状の穂立ちが固く締まった状態となり、階調性や中間調の再現が悪くなり、飽和磁化が35 emu/g未満であると、トナー及びキャリアを現像スリーブ上に良好に保持することが困難になり、キャリア付着やトナー飛散が悪化するという問題点が発生しやすくなる。さらにキャリアの残留磁化及び保磁力が高すぎると現像器内の現像剤の良好な搬送が妨げられ、画像欠陥としてカスレやベタ画像中の濃度不均一等が発生しやすくなり、現像能力を低下せしめるものとなる。それゆえ、一般の白黒複写と異なりカラー複写における現像性を維持するためには、その残留磁化が10 emu/g以下、好ましくは5 emu/g以下、より好ましくは実質上0であり、保磁力が40エルステッド以下（3000エルステッド、印加磁場に対し）、好ましくは30エルステッド以下、より好ましくは10エルステッド以下であることが重要である。

【0172】本発明の画像形成方法においては、現像領域で潜像保持体から現像担持体にトナーを向かわせる第1電圧と、現像剤担持体から潜像保持体にトナーを向かわせる第2電圧と、該第1電圧と該第2電圧の間の第3電圧を現像剤担持体に印加し、潜像保持体と現像剤担持体との間に現像電界を形成することにより潜像保持体に保持されている潜像を現像剤担持体上の二成分系現像剤のトナーで現像することが好ましい。

【0173】さらに、前述の潜像保持体から現像剤担持体にトナーを向かわせる第1電圧と現像剤担持体から潜像保持体にトナーを向かわせる第2電圧とを現像剤担持体に印加する時間（ T_1 ）よりも、該第1電圧と該第2電圧との間の第3電圧を現像剤担持体に印加する時間を長くすることが、潜像保持体上でトナーを再配列させ潜像に忠実に再現する目的で特に好ましい。

【0174】具体的には、現像領域で潜像保持体と現像剤担持体との間に、潜像保持体から現像剤担持体にトナーが向かう電界と現像剤担持体から潜像保持体にトナーが向かう電界を少なくとも1回形成した後に、潜像保持体の画像部ではトナーが現像剤担持体から潜像保持体に向かい、潜像保持体の非画像部では、トナーが潜像保持体から現像剤担持体に向かう電界を所定時間形成することにより潜像保持体に保持されている潜像を現像剤担持体に担持されている二成分系現像剤のトナーで現像する

ものであり、この潜像保持体から現像剤担持体にトナーが向かう電界と現像剤担持体から潜像保持体にトナーが向かう電界を形成する合計時間 (T_1) より潜像保持体の画像部ではトナーが現像剤担持体から潜像保持体に向かい、潜像保持体の非画像部では、トナーが潜像保持体から現像剤担持体に向かう電界を形成する時間の方を長くすることが好ましい。

【0175】さらに、本発明のキャリアは、特定の平均粒径及び粒径分布さらに特定の被覆材においてトナーとの摩擦帯電性の立上りも好ましく改良されている。一方において、現像時に潜像保持体上へのキャリア付着が心配されるところであるが、前述の特定の現像電界、すなわち交番電界を形成して現像する現像方法で、定期的

に交番をオフする現像電界を用いて現像を行った場合にキャリア付着がより発生しづらいものである。この理由は、いまだ明確ではないが以下のように考えられる。

【0176】すなわち、従来の連続的な正弦波あるいは矩形波においては、高画質濃度を達成しようとして電界強度を強くすると、トナーとキャリアは一体となって潜像保持体と現像剤担持体の間を往復運動し、結果として潜像保持体にキャリアが強く摺擦し、キャリア付着が発生する。この傾向は微粉キャリアが多い程顕著である。

【0177】しかるに、本発明の如き特定の交流電源を印加すると、1パルスではトナーあるいはキャリアが現像剤担持体と潜像保持体間を往復しきらない往復運動をするため、その後の潜像保持体の表面電位と現像バイアスの直流成分の電位差 $V_{c,ont}$ が $V_{c,ont} < 0$ の場合には、直流成分がキャリアを現像剤担持体から飛翔させるように働くが、キャリアの磁気特性とマグネットローラーの現像領域での磁束密度をコントロールすることによって、キャリア付着は防止でき、 $V_{c,ont} > 0$ の場合には、磁界の力および直流成分がキャリアを現像剤担持体側に引きつけるように働き、キャリア付着は発生しない。

【0178】以上説明した本発明における効果をより一層効果的にするためには、キャリアの見掛密度は $1.8 \sim 3.2 \text{ g/cm}^3$ とすることが好ましい。見掛密度が上記値より小さいと、キャリア付着が発生しやすくなり、また、上記値より大きいと、現像剤の循環が悪くなり、トナー飛散等が発生しやすくなるだけでなく、画質劣化も早まってしまう。

【0179】以上述べたように、本発明の特定の現像電界を印加することによって、キャリア付着防止に対して非常に有効であることが示されたが、同時に現像特性の向上、すなわち、画像濃度の向上、カブリの軽減、ハイレイト再現、細線再現性の向上等全てにわたって有効であることが認められる。

【0180】上記理由については、未だ明確ではないが、本発明の特定の交流電界、前述のキャリア、及び $4 \sim 10 \mu\text{m}$ の特定のトナーにおいて非常に有効であるから以下のように推察される。

【0181】すなわち、本発明の特定の交流電界は1パルスにおいては非常な高周波で印加される。したがって、トナーの重量平均粒径が大きい場合、例えば $10 \mu\text{m}$ よりも大きい場合は交流電界に忠実に追従できずに逆に潜像を現像する能力が低下し、細線の飛び散り、カブリの如き画像劣化を生じてしまう。

【0182】本発明の特定の交流電界にトナーを忠実に追従させるためには、キャリア上のトナーの帯電量を均一にしかつ、トナーのキャリアの強固な付着は防止しておくべきである。しかるに本発明においては、トナーの帯電立上りを向上し、分布をシャープにする目的で、特定アミノシランカップリング剤を含有させたシリコーン樹脂をキャリア芯材の被覆材として用いただけでなく、トナーとの混合性、現像剤担持体上での搬送性を向上させ、帯電絶対値をコントロールかつシャープにするために、粒度分布を好適な範囲に調整し、本発明の特定の現像電界に対して、現像ブラシが潜像保持体上にソフトに接触し、現像像を現像ブラシで乱さないようにした結果、高画質化が達成されたと推測される。

【0183】前述したように、本発明の特定の現像電界に対して、トナーを忠実に追従させるためには、トナーがチャージアップしてキャリアと強く静電付着したり、キャリア上に電荷が蓄積していつてしまうのは問題であるが、本発明のように、キャリア被覆材の量を好適な範囲で少なめに設定し、積極的にキャリア上の電荷をリークさせている。トナー上の電荷は、本発明のように特定条件下で均一に表面処理した疎水性酸化チタン微粒子を使用することで、高湿下では電荷を十分に維持し、低湿下では逆に電荷をキャンセルする方向に働いている。したがって、どの環境においても、キャリア上のトナーの現像特性は一定に制御され、交流電界に忠実に追従できるのである。

【0184】本発明の画像形成方法を実施し得る画像形成装置を図5を用いて説明する。

【0185】図5において、画像形成装置は、潜像保持体としての感光ドラム11を有し、現像装置12にて、現像容器6の内部は、隔壁7によって現像室(第1室) R_1 と攪拌室(第2室) R_2 とに区画され、攪拌室 R_2 の上方には隔壁7を隔ててトナー貯蔵室 R_3 が形成されている。現像室 R_1 及び攪拌室 R_2 内には現像剤9が収容されており、トナー貯蔵室 R_3 内には補給用トナー(非磁性トナー)8が収容されている。なお、トナー貯蔵室 R_3 には補給口10が設けられ、補給口20を経て消費されたトナーに見合った量の補給用トナー8が攪拌室 R_2 内に落下補給される。

【0186】現像室 R_1 内には第1搬送スクリュー3が設けられており、この第1搬送スクリュー3の回転駆動によって現像室 R_1 内の現像剤9は、現像剤担持体としての現像スリーブ1の長手方向に向けて搬送される。同様に、貯蔵室 R_3 内には第2搬送スクリュー4が設けら

れ、第2搬送スクリーン4の回転によって、補給口10から攪拌室R、内に落下したトナーを現像スリーブ1の長手方向に沿って搬送する。

【0187】現像剤9は、非磁性トナーは磁性キャリアとを有した二成分系現像剤である。

【0188】現像容器6の感光ドラム11に近接する部位には開口部が設けられ、該開口部から現像スリーブ1が外部に突出し、現像スリーブ1と感光ドラム11との間には間隙が設けられている。非磁性材にて形成される現像スリーブ1には、バイアスを印加するためのバイアス印加手段13が配置されている。

【0189】現像スリーブ1内に固定された磁界発生手段としてのマグネットローラ、即ち磁石2は、上述したように、現像磁極S₁、とその下流に位置する磁極N₁と、現像剤9を搬送するための磁極N₂、S₂、N₂とを有する。磁石2は、現像磁石S₁が感光ドラム11に対向するように現像スリーブ1内に配置されている。現像磁極S₁は、現像スリーブ1と感光ドラム11との間の現像部の近傍に磁界を形成し、該磁界によって磁気ブラシが形成される。

【0190】現像スリーブ1の上方に配置され、現像スリーブ1上の現像剤19の層厚を規制する現像剤層厚規制部材としての規制ブレード5は、アルミニウム、SU S316の如き非磁性材料で作製される非磁性ブレード5の端部と現像スリーブ1面との距離は300~1000μm、好ましくは400~900μmである。この距離が300μmより小さいと、磁性キャリアがこの間に詰まり現像剤層にムラを生じやすいと共に、良好な現像を行うのに必要な現像剤を塗布することが出来ず濃度の薄いムラの多い現像画像しか得られないという問題点がある。現像剤中に混在している不用粒子による不均一塗布（いわゆるブレードづまり）を防止するためには400μm以上が好ましい。1000μmより大きいと現像スリーブ1上へ塗布される現像剤量が増加し所定の現像剤層厚の規制が行えず、感光ドラム11への磁性キャリア粒子の付着が多くなると共に現像剤の循環、非磁性ブレード5による現像規制が弱まりトナーのトリボが不足しカブリやすくなるという問題点がある。

【0191】角度θ1は-5°~35°、好ましくは0°~25°である。θ1<-5°の場合、現像剤に働く磁気力、鏡映力、凝集力等により形成される現像剤薄層がまばらでムラの多いものとなり、θ>35°の場合は非磁性ブレードでは現像剤塗布量が増加し、所定の現像剤量を得ることが難しい。

【0192】この磁性キャリア粒子層は、スリーブ1が矢印方向に回転駆動されても磁気力、重力に基づく拘束力とスリーブ1の移動方向への搬送力との釣合によってスリーブ表面から離れるに従って動きが遅くなる。もちろん重力の影響により落下するものもある。

【0193】従って磁極N₁とN₂の配設位置と磁性キ

ャリア粒子の流動性及び磁気特性を適宜選択する事により磁性キャリア粒子層はスリーブに近い程磁極N₁方向に搬送し移動層を形成する。この磁性キャリア粒子の移動により現像スリーブ1の回転に伴って現像領域へ現像剤は搬送され現像に供される。

【0194】以下に本発明の測定方法について述べる。

【0195】(1) XPSによるキャリア粒子表面の原子数測定方法

XPS測定装置としては、VG社製ESCALAB、200-X型、X線光電分光装置を用いる。測定条件は、下記条件

X線源 Mg Kα (300W)

分析領域 2×3mm

である。

【0196】(2) 透過率測定方法

① 試料 0.10g

アルキッド樹脂 13.20g

(大日本インキ製ベッコゾール1323-60-EL)

メラミン樹脂 3.30g

② (大日本インキ製スーパーベッカミンJ-820-60)

シンナー 3.50g

(関西ペイント製アラミックシンナー)

ガラスメディア 50.00g

【0197】上記配合を150ccガラス瓶に採取し、レッドデビル社製ペイントコンディショナーにて1時間分散を行う。

② 分散終了後、PTPフィルムに2milのドクターブレードで塗布する。

③ ②を120℃×10分間加熱し、焼き付けを行う。

④ ③のシートを日本分光製U-BEST 50にて320~800nmの範囲で透過率を測定し、比較する。

【0198】(3) キャリア重量粒径分布測定方法

① 試料約100gを0.1gの桁まで計りとる。

② 篩いは、100Meshから、400Meshの標準篩い(以下篩いという)を用い、上から100、145、200、250、350、400の大きさの順に積み重ね、底には受け皿を置き、試料は一番上の篩いに入れてふたをする。

③ これを振動機によって水平線回数毎分285±6回、振動回数毎分150±10回で15分間篩う。

④ 篩った後、各篩い及び受け皿内のキャリアを0.1gの桁まで計りとる。

⑤ 重量百分率で小数点第2位まで算出し、JIS-Z8401によって小数点第1位まで求める。

⑥ 試料50gを0.1gの桁まで計りとる、500Mesh標準篩い上に乗せて下から吸引し、重量減少から500Mesh以下の量を算出し、400Mesh以下の量から500Mesh以下の量を引いて400~500Meshの量を算出する。

【0199】ただし、篩いの枠の寸法は篩い面から上の内径が200mm、上面から篩い面までの深さが45mmであること。

【0200】また、平均粒径は上述の粒度分布測定値より

$$\begin{aligned} \text{平均粒径}(\mu\text{m}) = & \frac{1}{100} \times \{(100\text{MESH 篩いの残量}) \times 14 + \\ & (145\text{Mesh 篩いの残量}) \times 122 + (200\text{Mesh 篩いの残量}) \times 90 + \\ & (250\text{Mesh 篩いの残量}) \times 68 + (350\text{Mesh 篩いの残量}) \times 52 + \\ & (400\text{Mesh 篩いの残量}) \times 38 + (500\text{Mesh 篩いの残量}) \times 26 + \\ & (500\text{Mesh 篩い以下の量}) \times 17\} \end{aligned}$$

【0202】(4) キャリア電流値測定方法

① キャリア800gを秤量し、15分以上環境に暴露する(室内温度22~25℃、湿度50~54%)。

② マグネットロールを内蔵し、穂立規制ブレードを設けた導電性のスリーブと対向して1mmの距離に対向電極を設けた装置を用意する。

③ スリーブと対向電極間にキャリアを磁気吸引させる。

④ スリーブ内のマグネットロールを回転させて対向電極に接触させ、スリーブと対向電極の間に500Vの直流電圧を負荷し、1MΩ、10KΩの抵抗の両端における電圧降下を測り、この値から電流値を計算で求める。

【0203】(5) トナー粒度測定方法

粒度分布については、種々の方法によって測定できるが、本発明においてはコールターカウンターを用いて行った。

【0204】すなわち、測定装置としてはコールターカウンターTA-11型(コールター社製)を用い、個数平均分布、体積分布を出力するインターフェイス(日科機製)及びCX-1パーソナルコンピュータ(キヤノン製)を接続し、電解液は1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調製する。測定法としては前記電解水溶液100~150ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を0.1~5ml加え、さらに測定試料を2~20mg加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約1~3分間分散処理を行い、前記コールターカウンターTA-11型により、アバチャーとして100μmアバチャーを用いて測定した。トナーの体積、個数を測定して、体積分布と個数分布とを算出した。それから重量基準の重量平均径(D4)を体積分布から求めた。

【0205】(6) 疎水化度測定方法

メタノール滴定試験は、疎水化された表面を有する酸化チタン微粉体の疎水化度を確認する実験的試験である。

【0206】処理された酸化チタン微粉体の疎水化度を評価するために本明細書において規定される“メタノール滴定試験”は次の如く行う。供試酸化チタン微粉体0.2gを容量250mlの三角フラスコ中の水50mlに添加する。メタノールをビューレットから酸化チタンの全量が湿潤されるまで滴定する。この際フラスコ内

より、下式に従って求める。

【0201】

【外25】

の溶液はマグネチックスターラーで常時攪拌する。その終点は酸化チタン微粉体の全量が液体中に懸濁されることによって観察され、疎水化度は終点に達した際のメタノール及び水の液状混合物中のメタノールの百分率として表される。

【0207】(7) カブリ濃度測定方法

カブリの評価は、東京電色社製のREFLECTOMETER MODEL TC-6DSを使用して測定し、シアントナー画像ではamberフィルターを使用し、下記式より算出した。数値が小さい程、カブリが少ない。

【0208】カブリ(反射率)(%) = 標準紙の反射率(%) - サンプルの非画像部の反射率(%)

標準紙の反射率は、5点測定による平均値を用い、サンプルの非画像部の反射率は、5点測定による最小値を用いた。

【0209】(8) 比表面積試験法

島津粉比表面積測定装置(SS-100型)を用いて下記の手順により行う。

1) 試料鉄粉充填のためパウダーテスターのオートスライダックの電源を入れ100Vに調整する。

2) パウダーテスターの切替えスイッチをタップにしてタイマーを1分間に調整する(50回±1回/1分間)。

3) プラスチック試料筒にフルイ板を入れその上にろ紙を一枚敷き、その上に試料を試料筒の1/3まで入れる。

4) 試料筒をパウダーテスターのタップ架台にセットし、スタートボタンを入れる(1分間タップ)。

5) さらにタップした試料筒に試料を試料筒の2/3まで入れる。

6) 上記4項と同一作業で行う。

7) 試料筒の上に補足筒(プラスチック)を差し込み、試料をその上から山盛りに入れる。

8) 上記4項、6項と同一作業を行う。

9) タップした試料筒をタップ架台から取り出し、補足筒を抜き取り余分の試料をヘラでカットする。

10) 比表面積の測定管のS目盛まで水を満たす。

11) 試料筒を測定管に接続する(試料充填後、すり合わせ面にグリスを塗る)。

12) 下部流出口のcockを開き、測定管の水面が0

目盛りを通過する時に、ストップウォッチを始動させる
(下部流出水はビーカーで受ける)。

13) 20目盛(単位はcc)まで水面が低下する時間を計る。

14) 試料筒を取り外し、試料の重量を測定する。

15) 比表面積の珪酸

【0210】下記の計算式で比表面積を算出する。

【0211】

【外26】

$$SW = \frac{14}{\rho} \sqrt{\frac{\Delta PAT}{\eta L Q} \cdot \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^2}}$$

$$\varepsilon = 1 - \frac{W}{\rho AL}$$

SW: 粉体の比表面積 cm^2/g

e: 試料充填層の空隙率

ρ : 粉体の密度 g/cm^3

η : 流体の粘性係数 $\text{g}/\text{cm} \cdot \text{sec}$

L: 試料層の厚さ cm

Q: 試料層透過流量 cc

ΔP : 試料層両端の圧力差 g/cm^2

A: 試料層の断面積 cm^2

t: Qccの流体(空気)が試料層を透過するのに要する時間 sec

W: 試料の重量 g

【0212】(9) 外添剤の平均粒径の測定方法

外添剤(微粉体)の平均粒径は、外添剤を透過電子顕微鏡で観察し、視野中の100個の粒子径を測定して平均粒子径を求める。

*30

・シリコーン樹脂1 100部

(オルガノポリシロキサンシリコンレジン)

・ C_6H_5 、 $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 2部

(N-フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン)

【0217】上記の原材料の混合物を、Cu-Zn-Fe系フェライトコアに0.5%コーティングしたキャリア1を製造した。このキャリア1は、キャリア粒子表面のXPS測定のアノード数の比が、 $\text{Si}/\text{C}=0.6$ であり、金属原子であるCu、Zn、Feのアノード数の合計が、0.5個数%であり、重量平均粒径 $4.5\mu\text{m}$ 、重量分布において $2.6\mu\text{m}$ 以上 $3.5\mu\text{m}$ 未満の粒径のキャリア粒子が16重量%、 $3.5\mu\text{m}$ 以上 $4.3\mu\text{m}$ 未満の粒径のキャリア粒子が15重量%、 $7.5\mu\text{m}$ 以上の粒径のキャリア粒子が0重量%、500Vの電圧を印加したときの電流値が $70\mu\text{A}$ であった。

【0218】得られたシアントナー1を5部に対して総量100部になるようにキャリア1を混合して二成分系現像剤を得た。

【0219】この二成分系現像剤を用いて市販のカラー複写機(CLC500キャノン製)を用い、 $23^\circ\text{C}/5$

*【0213】

【実施例】以下、実施例をもって本発明を詳細に説明する。実施例において「部」は「重量部」及び「%」は「重量%」をそれぞれ意味する。

【0214】実施例1

・不飽和ポリエステル樹脂 100部

・銅フタロシアニン顔料 5.0部

(C. I. Pigment Blue 15)

・電荷制御剤(サリチル酸クロム錯体) 4.0部

10 【0215】上記の処方の原材料をヘンシェルミキサーにより十分に予備混合を行い、2軸式押し出し機で溶融混練し、冷却後ハンマーミルを用いて約1~2mm程度に粗粉碎し、次いでエアージェット方式による微粉碎機で微粉碎した。更に得られた微粉碎物を多分割分級装置で分級して $8.5\mu\text{m}$ の分級品(着色剤含有樹脂粒子: トナー)を得た。これに、水系中で生成した親水性酸化チタン微粒子を混合攪拌しながら $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ を酸化チタン微粒子に対して30重量%となるように粒子が合一しないように添加混合し、乾燥粉碎して疎水化度70%、平均粒径 $0.05\mu\text{m}$ 、 $400\mu\text{m}$ における透過率が55%の疎水性酸化チタンを作製し、1.0%添加してミキサーで混合し、シアントナー1を得た。

【0216】トルエン20部、ブタノール20部、水20部、氷40部を四つ口フラスコにとり、攪拌しながら、 CH_3SiCl_2 、2モルと $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ 、3モルとの混合物40部を加え、更に30分間攪拌した後、 60°C で1時間縮合反応を行いシリコーン樹脂1を得た。

%Rh下で現像コントラストを 350V 、 $30^\circ\text{C}/80\%$ Rh下で現像コントラストを 300V に設定して、5,000枚の耐久試験を行った。その結果、画像濃度は $1.40\sim 1.60$ と安定で、カブリ、トナー飛散もなく、ハーフトーンの再現性に優れた高品位な画質が得られた。さらに、 $23^\circ\text{C}/60\%$ Rh下で30,000枚の長期耐久試験を行ったところ、現像剤劣化は生じず、耐久後でも高品位な画質が得られた。

【0220】実施例2

・スチレン-アクリル樹脂 100部

・カーボンブラック 4.0部

・荷電制御剤(サリチル酸クロム錯体) 4.0部

【0221】上記の処方の原材料を実施例1と同様に混練、粉碎、分級を行い、 $8.2\mu\text{m}$ の分級品(着色剤含有樹脂粒子: トナー)を得た。これに、実施例1で作製したものと同様の疎水性酸化チタンを0.8%添加して

ミキサーで混合し、ブラックトナー2を得た。

【0222】このトナー2を5部に対して、実施例1で用いたキャリア1を総量100部になるように混合して二成分系現像剤を得た。

【0223】この二成分系現像剤を用いて実施例1と同様に23℃/5%Rh下で画出しを行ったところ、画像濃度は1.50~1.70と安定な、ハーフトーンの再現性に優れた高品位な画質が得られた。さらに、23℃/60%Rh下で40,000枚の長期耐久試験を行ったところ、現像剤劣化は生じず、耐久後も高品位な画質が得られた。

・シリコン樹脂2 100部

(アクリル変性シリコンレジン)

・ $C_6H_5-NHCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 3部

(N-フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン)

【0226】上記の原材料混合物を、Cu-Zn-Fe系フェライトコアに0.4%コーティングしてキャリア2を製造した。このキャリア2は、キャリア粒子表面のXPS測定のアノード数の比が、 $Si/C=0.6$ 、金属原子であるCu、Zn、Feのアノード数の合計が0.4個数%であり、重量平均粒径4.3μm、重量分布において2.6μm以上3.5μm未満の粒径のキャリア粒子が15重量%、3.5μm以上4.3μm未満の粒径のキャリア粒子が16重量%、7.4μm以上の粒径のキャリア粒子が0重量%、500Vの電圧を印加したときの電流値が6.8μA

・シリコン樹脂3 100部

(アクリル変性シリコンレジン)

・ $NH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 2部

(γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン)

【0228】上記原材料の混合物を、Cu-Zn-Fe系フェライトコアに0.5%コーティングしてキャリア3を製造した。このキャリア3は、キャリア粒子表面のXPS測定のアノード数の比が、 $Si/C=0.25$ 、金属原子であるCu、Zn、Feのアノード数の合計が0.4個数%であり、重量平均粒径4.6μm、重量分布において2.6μm以上3.5μm未満の粒径のキャリア粒子が14重量%、3.5μm以上4.3μm未満の粒径のキャリア粒子が15重量%、7.4μm以上の粒径のキャリア粒子が0重量%、500Vの電圧を印加したときの電流値が7.1μAであった。実施例1で用いたシアントナー1を5部に対し得られたキャリア3を総量100部になるように混合して二成分系現像剤として使用する以外は実施例1と同様に画出しを行ったところ、50,000枚の長期耐久後も良好な画質が得られた。

【0229】比較例1

キャリア1の製造で用いたシリコン樹脂におけるシリコンモノマーを表1で示すように変更してシリコン樹脂4を得た。

・シリコン樹脂4 100部

(オルガノポリシロキサンシリコンレジン)

*【0224】実施例3

実施例1で用いた疎水性酸化チタンに代えて、 $n-C_{10}H_{21}Si(OCH_3)_3$ 、15部で処理した酸化チタン微粒子(疎水化度70%、平均粒径0.05μm、400nmにおける透過率45%)を使用するシアントナー3を用いること以外は実施例1と同様に画出しを行ったところ、良好な結果が得られた。

【0225】実施例4

キャリア1の製造で用いたシリコン樹脂1におけるシリコンモノマーを表1で示すように変更してシリコン樹脂2を得た。

※μAであった。実施例1で用いたシアントナー1を5部に対し得られたキャリア2を総量100部になるように混合して二成分系現像剤として使用する以外は実施例1と同様に画出しを行ったところ、50,000枚の長期耐久後も良好な画質が得られた。

【0227】実施例5

キャリア1の製造で用いたシリコン樹脂1におけるシリコンモノマーを表1で示すように変更してシリコン樹脂3を得た。

・メチルトリ-(メチルエチルケトンオキシ)シラン 13部

【0230】上記原材料の混合物を、Cu-Zn-Fe系フェライトコアに0.5%コーティングしたキャリア4を製造した。このキャリア4は、表面のXPS測定のアノード数の比が、 $Si/C=2.6$ であり、金属原子であるCu、Zn、Feのアノード数の合計が0.4個数%であり、重量平均粒径4.8μm、重量分布において2.6μm以上3.5μm未満の粒径のキャリア粒子が16重量%、3.5μm以上4.3μm未満の粒径のキャリア粒子が17重量%、7.4μm以上の粒径のキャリア粒子が0重量%、500Vの電圧を印加したときの電流値が7.2μAであった。実施例1で用いたシアントナー1を5部に対して、得られたキャリア4を総量100部になるように混合して二成分系現像剤として使用する以外は実施例1と同様に画出しを行ったところ、23℃/5%Rh下において帯電の立ち上がりが生じ、初期の画像濃度が1.7であったのに対して、1,000枚後には画像濃度が1.2に低下した。

【0231】比較例2

50 実施例1において、コート剤の添加量を2%とし、金属

原子であるCu、Zn、Feの原子数の合計が、0.03個数%であり、500Vの電圧を印加したときの電流値が17 μ Aであるキャリア5を得た。実施例1で用いたシアントナー1を5部に対して得られたキャリア5を総量100部になるように混合して現像剤として使用する以外は実施例1と同様に画出しを行ったところ、23℃/5%Rh下において現像剤がチャージアップし、1,000枚後には転写不良が発生した。

【0232】比較例3

実施例1において、コート剤の添加量を0.1%とし、金属原子であるCu、Zn、Feの原子数の合計が、6個数%であり、500Vの電圧を印加したときの電流値が200 μ Aであるキャリアbを得た。実施例1で用いたシアントナー1の5部に対して、得られたキャリア6を総量100部になるように混合して現像剤として使用する以外は実施例1と同様に画出しを行ったところ、30℃/80%Rh下において帯電のリークが生じ、1,000枚後にはトナー飛散が発生した。

【0233】比較例4

キャリア1の製造で用いたシリコン樹脂1におけるシリコンモノマーを表1で示すように変更してシリコン樹脂5を得た。

・シリコン樹脂5 100部
・C₆H₅、-NH-(CH₂)₃、-Si(OCH₃)₃

【0234】上記の原材料の混合物を用いキャリア2の製造と同様にしてキャリア粒子表面のXPS測定で原子数の比が、Si/C=0.07、金属原子であるCu、Zn、Feの原子数の合計が0.6個数%であるキャリア7を使用する以外は実施例1と同様に画出しを行ったところ、50,000枚の長期耐久で酸化チタン微粒子の付着によるキャリア劣化が生じ、カブリ、トナー飛散が生じた。

【0235】参考例1

実施例1において、カップリング剤で処理しない親水性酸化チタン微粒子（疎水化度0%）を用いたシアントナー4を使用する以外は実施例1と同様に画出しを行ったところ、30℃/80%下で帯電量が低下し、1,000枚目からトナー飛散が生じた。

【0236】上記実施例及び比較例で用いたキャリア1乃至7の構成及び物性を表1に示す。

【0237】

【表1】

表 1

キャリア No	コーティング溶液			コート量	Si/C	金属原子数 (個数%)
	シリコン樹脂 (シリコンモノマーのモル比)	架 橋 剤	(使用料:部)			
キャリア1	$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl} + \text{CH}_3\text{SiCl}_3$ (3:2)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH—}(\text{CH}_2)_3\text{—Si}(\text{OCH}_3)_3$	(2)	0.5	0.6	0.5
キャリア2	$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2 + \text{CH}_3\text{SiCl} +$ $\text{CH}_2 = \text{CHCOO—}(\text{CH}_2)_{12}\text{—Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$ (50:50:1)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH—}(\text{CH}_2)_3\text{—Si}(\text{OCH}_3)_3$	(3)	0.4	0.6	0.6
キャリア3	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2 + (\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2 + \text{CH}_3\text{SiCl}_3$ $+ \text{CH}_2 = \text{CHCOO—}(\text{CH}_2)_{12}\text{—Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$ (8:8:16:1)	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH—}(\text{CH}_2)_3\text{—Si}(\text{OCH}_3)_3$	(2)	0.5	0.25	0.4
キャリア4	$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl} + \text{CH}_3\text{SiCl}_3 + \text{SiCl}_4$ (1:5:14)	$\text{CH}_3\text{—Si—}(\text{ON}=\text{C}(\text{CH}_3)_2)_3$	(13)	0.5	2.6	0.4
キャリア5	$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl} + \text{CH}_3\text{SiCl}_3$ (3:2)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH—}(\text{CH}_2)_3\text{—Si}(\text{OCH}_3)_3$	(2)	2.0	0.6	0.03
キャリア6	$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl} + \text{CH}_3\text{SiCl}_3$ (3:2)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH—}(\text{CH}_2)_3\text{—Si}(\text{OCH}_3)_3$	(2)	0.1	0.6	6.0
キャリア7	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3 +$ $\text{CH}_2 = \text{CHCOO—}(\text{CH}_2)_{12}\text{—Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$ (1:1:4)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH—}(\text{CH}_2)_3\text{—Si}(\text{OCH}_3)_3$	(3)	0.4	0.07	0.6

【0238】(キャリアの製造例8) 出発物質として $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ を用い、加水分解、縮合反応により、樹脂Aを合成した。

【0239】次に、出発物質として下記の原材料

・ $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 50部

・ CH_3SiCl_3 50部

の混合物から樹脂Aと同様の手順で樹脂Bを合成した。

【0240】その次に出発物質として、 CH_3SiCl_3 を用い、樹脂Aと同様の手順で樹脂Cを合成した。得られた樹脂A、B、Cを下記の比

・ 樹脂A 10部

40 ・ 樹脂B 80部

・ 樹脂C 10部

で混合し、(I)/(II)/(III)=10/80/10のシリコン樹脂1を合成した。

【0241】この樹脂1の100部に対し、メチルトリオキシシラン及びメチルトリメトキシシランをそれぞれ3部ずつ添加し、キシレンで希釈してキャリア被覆溶液を作製した。

【0242】この被覆溶液を塗布機(岡田精工社製:スピラコータ)により平均粒径40 μm のCu-Zn組成の球形フェライト粒子に樹脂コート量が0.5重量部と

なるよう塗布した。

【0243】得られた塗布後のキャリアを60℃、1時間乾燥して溶剤を除去後、さらに180℃、1時間加熱して樹脂コートキャリア8を得た。

【0244】このキャリア8は、キャリア粒子表面のXPS測定のアノード数の比が、Si/C=0.7であり、金属原子であるCu、Zn、Feのアノード数の合計が、0.5個数%であり、重量平均粒径44μm、重量分布において26μm以上35μm未満の粒径のキャリア粒子が7重量%、35μm以上43μm未満の粒径のキャリア粒子が12重量%、74μm以上の粒径のキャリア粒子が0.5重量%、500Vの電圧を印加したときの電流値が60μAであった。キャリアの構成及び物性を表2

及び表3に示す。

【0245】（キャリアの製造例9～24）キャリア製造例8において、キャリア粒径、(I)/(II)/(III)の割合、メチルトリオキシシラン及びメチルトリメトキシシランの量を変えて表2及び表3に示すような樹脂コートキャリア9～24を得た。

【0246】（キャリアの製造例25）キャリア製造例8において、セグメント(II)のR' = Phとする以外は同様の手法で、表2及び表3に示すような樹脂コートキャリア25を得た。

【0247】

【表2】

表 2

番号 No.	キャリア材料	樹脂セフト(Ⅰ)/(Ⅱ)/(Ⅲ) 1) 2) 3)	添加剤(Ⅳ) 4)	添加剤(V) 5)	樹脂セフト量 (a)	付与の比 表面積(S)	(a/S)×10 ⁴
8	40 μm, Cu-Zn7x74t	10/80/10, R ¹ ~R ⁶ =CH ₃	R ¹ , R ² =CH ₃ , R ³ =C ₂ H ₅ , 3部	R ⁴ , R ⁵ =CH ₃ , 3部	0.5部	410	12.2
9	40 μm, Cu-Zn7x74t	10/80/10, R ¹ ~R ⁶ =CH ₃	R ¹ , R ² =CH ₃ , R ³ =C ₂ H ₅ , 0.5部	R ⁴ , R ⁵ =CH ₃ , 8部	0.5部	400	12.3
10	40 μm, Cu-Zn7x74t	10/80/10, R ¹ ~R ⁶ =CH ₃	R ¹ , R ² =CH ₃ , R ³ =C ₂ H ₅ , 8部	R ⁴ , R ⁵ =CH ₃ , 0.5部	0.5部	395	12.6
11	40 μm, Cu-Zn7x74t	10/80/10, R ¹ ~R ⁶ =CH ₃	R ¹ , R ² =CH ₃ , R ³ =C ₂ H ₅ , 0.3部	R ⁴ , R ⁵ =CH ₃ , 0.3部	0.5部	430	11.6
12	40 μm, Cu-Zn7x74t	10/80/10, R ¹ ~R ⁶ =CH ₃	R ¹ , R ² =CH ₃ , R ³ =C ₂ H ₅ , 10部	R ⁴ , R ⁵ =CH ₃ , 10部	0.5部	345	14.5
13	40 μm, Cu-Zn7x74t	10/80/10, R ¹ ~R ⁶ =CH ₃	R ¹ , R ² =CH ₃ , R ³ =C ₂ H ₅ , 0.1部	R ⁴ , R ⁵ =CH ₃ , 0.1部	0.5部	440	11.4
14	40 μm, Cu-Zn7x74t	10/80/10, R ¹ ~R ⁶ =CH ₃	R ¹ , R ² =CH ₃ , R ³ =C ₂ H ₅ , 0部	R ⁴ , R ⁵ =CH ₃ , 3部	0.5部	450	11.1
15	40 μm, Cu-Zn7x74t	10/80/10, R ¹ ~R ⁶ =CH ₃	R ¹ , R ² =CH ₃ , R ³ =C ₂ H ₅ , 15部	R ⁴ , R ⁵ =CH ₃ , 3部	0.5部	360	13.9
16	40 μm, Cu-Zn7x74t	10/80/10, R ¹ ~R ⁶ =CH ₃	R ¹ , R ² =CH ₃ , R ³ =C ₂ H ₅ , 3部	R ⁴ , R ⁵ =CH ₃ , 15部	0.5部	375	13.3
17	40 μm, Cu-Zn7x74t	20/80/0, R ¹ ~R ⁶ =CH ₃	R ¹ , R ² =CH ₃ , R ³ =C ₂ H ₅ , 3部	R ⁴ , R ⁵ =CH ₃ , 3部	0.5部	445	11.2
18	40 μm, Cu-Zn7x74t	5/10/85, R ¹ ~R ⁶ =CH ₃	R ¹ , R ² =CH ₃ , R ³ =C ₂ H ₅ , 3部	R ⁴ , R ⁵ =CH ₃ , 3部	0.5部	370	13.5
19	40 μm, Cu-Zn7x74t	0/100/0, R ¹ ~R ⁶ =CH ₃	R ¹ , R ² =CH ₃ , R ³ =C ₂ H ₅ , 3部	R ⁴ , R ⁵ =CH ₃ , 3部	0.5部	400	12.5
20	40 μm, Cu-Zn7x74t	0/0/100, R ¹ ~R ⁶ =CH ₃	R ¹ , R ² =CH ₃ , R ³ =C ₂ H ₅ , 3部	R ⁴ , R ⁵ =CH ₃ , 3部	0.5部	340	14.7
21	40 μm, Cu-Zn7x74t	0/10/90, R ¹ ~R ⁶ =CH ₃	R ¹ , R ² =CH ₃ , R ³ =C ₂ H ₅ , 3部	R ⁴ , R ⁵ =CH ₃ , 3部	0.5部	345	14.5
22	40 μm, Cu-Zn7x74t	60/40/0, R ¹ ~R ⁶ =CH ₃	R ¹ , R ² =CH ₃ , R ³ =C ₂ H ₅ , 3部	R ⁴ , R ⁵ =CH ₃ , 3部	0.5部	455	11.0
23	50 μm, Cu-Zn7x74t	10/80/10, R ¹ ~R ⁶ =CH ₃	R ¹ , R ² =CH ₃ , R ³ =C ₂ H ₅ , 3部	R ⁴ , R ⁵ =CH ₃ , 3部	0.45部	325	13.8
24	60 μm, Cu-Zn7x74t	10/80/10, R ¹ ~R ⁶ =CH ₃	R ¹ , R ² =CH ₃ , R ³ =C ₂ H ₅ , 3部	R ⁴ , R ⁵ =CH ₃ , 3部	0.4部	275	14.5
25	40 μm, Cu-Zn7x74t	10/80/10, R ² =Ph, R ¹ , R ³ ~R ⁶ =CH ₃	R ¹ , R ² =CH ₃ , R ³ =C ₂ H ₅ , 3部	R ⁴ , R ⁵ =CH ₃ , 3部	0.5部	390	12.8

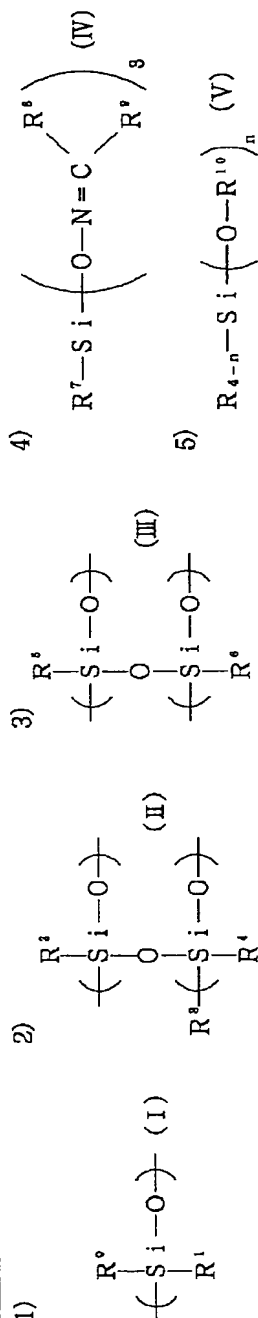


表 3

試料 No.	Si/C	金属原子数 (個数%)	500Vの電 圧印加時 の電流値 (μ A)	重量平 均粒径 (μ m)	28 μ m以 上35 μ m 未満の粒 径のキャ リア粒子 (重量%)	35 μ m以 上43 μ m 未満の粒 径のキャ リア粒子 (重量%)	74 μ m以 上の粒径 のキャ リア粒子 (重量%)
8	0.67	0.5	60	43	7	64	0.5
9	0.68	0.4	50	44	7	62	0.6
10	0.68	0.6	55	44	8	6.1	0.6
11	0.67	0.4	65	42	10	67	0.5
12	0.68	0.8	55	49	5	14	0.8
13	0.67	0.3	70	41	15	69	0.1
14	0.67	0.3	75	41	14	70	0.2
15	0.68	1.4	85	48	2	29	0.8
16	0.68	0.3	85	47	4	31	0.8
17	0.63	0.3	50	41	12	68	0.2
18	0.92	1.1	45	47	3	32	0.7
19	0.67	1.3	55	44	9	59	0.6
20	1.0	1.5	40	50	3	12	1.0
21	0.95	1.5	40	49	3	14	0.9
22	0.56	0.3	80	41	13	67	0.1
23	0.67	0.3	75	52	2	11	1.0
24	0.67	0.2	85	61	1	9	1.0
25	0.30	0.5	60	44	8	60	0.6

【0249】(トナー製造例5)

・プロポキシ化ビスフェノールとフマル酸を縮合して得られたポリエステル樹脂100部

・フタロシアニン顔料 4部

・ジ-tert-ブチルサリチル酸のクロム錯体 4部

【0250】上記原材料をヘンシェルミキサーにより十分に予備混合を行い、2軸押出式混練機により熔融混練し、冷却後ハンマーミルを用いて約1~2mm程度に粗粉碎し、次いでエアージェット方式による微粉碎機で微粉碎した。さらに得られた微粉碎物を分級して、重量平均粒径が8.3 μ mである負摩擦帯電性のシアン色の粉体(トナー)を得た。

【0251】上記シアン色の粉体100部と、酸化チタン微粉末1.0部とをヘンシェルミキサーで混合し、シアントナー5を得た。

【0252】実施例6

前述のシアントナー5とキャリア8とをトナー濃度8%で混合して現像剤を作製し、カラー複写機CLC-500(キヤノン製)を用い画像面積比率25%のオリジナル原稿を用いて30℃/80%Rh及び30℃/90%

Rh下、5000枚の画出しをした結果を表4に示した。表4より上述の現像剤は、耐刷試験における変動も小さく、5000枚後の飛散も問題無く、非常に良好であることがわかる。

【0253】なお、以下の比較例及び実施例も同様に表4に示した。

【0254】実施例7

キャリア9を用い実施例6と同様の実験を行ったところ、表4に示すように良好な結果が得られた。

40 【0255】実施例8

キャリア10を用い、実施例6と同様の実験を行ったところ、30℃/90%Rh下で5000枚後にわずかにトナー飛散が見られたが、問題無いレベルであり、その他の結果は良好であった。

【0256】実施例9

キャリア11を用い、実施例6と同様の実験を行ったところ、30℃/80%Rh下では良好な結果が得られ、30℃/90%Rh下では、5000枚後にわずかにトナー飛散が見られ、画像濃度、カブリ共に若干高くなったがいずれも問題無いレベルであった。

50

【0257】実施例10

キャリア12を用い、実施例6と同様の実験を行ったところ、30℃/80%Rh下では良好な結果が得られ、30℃/90%Rh下では、5000枚後にわずかに飛散が見られ、初期から耐久をとおして画像濃度、カブリ共に若干高めで推移したが、いずれも問題無いレベルであった。

【0258】実施例11

キャリア13を用い、実施例6と同様の実験を行ったところ、30℃/80%Rh下では良好な結果が得られ、30℃/90%Rh下では、5000枚後にわずかに飛散が見られ、画像濃度、カブリ共に若干高くなったがいずれも問題無いレベルであった。

【0259】実施例12

キャリア17を用い、実施例6と同様の実験を行ったところ、30℃/80%Rh下では良好な結果が得られ、30℃/90%Rh下では、初期から耐久5000枚を通して画像濃度、カブリ共に若干高めであったが問題無いレベルで安定に推移し、飛散もわずかであった。

【0260】実施例13

キャリア18を用い、実施例6と同様の実験を行ったところ、30℃/80%Rh下では良好な結果が得られ、30℃/90%Rh下では、耐久5000枚後に画像濃度、カブリ共に若干高くなったが問題無いレベルであった。飛散もわずかに見られただけだった。

【0261】実施例14

キャリア23を用い、実施例6と同様の実験を行ったところ、30℃/80%Rh下では良好な結果が得られ、30℃/90%Rh下では、耐久後にカブリが若干上昇し、飛散もわずかに見られたが、いずれも問題無いレベルであった。

【0262】実施例15

キャリア25を用い、実施例6と同様の実験を行ったところ、表4に示すように良好な結果が得られた。

【0263】実施例16

キャリア14を用い、実施例6と同様の実験を行ったところ、30℃/80%Rh下では良好な結果が得られたが、30℃/90%Rh下では、5000枚後に画像濃度及びカブリ共に若干高くなってしまい、飛散も見られた。

【0264】添加剤(IV)だけでは架橋が不十分のためキャリアの耐久性が低く、帯電量が低下したためと思われる。

【0265】実施例17

キャリア15を用い、実施例6と同様の実験を行ったところ、30℃/80%Rh下では良好な結果が得られたが、30℃/90%Rh下では、初期から耐久5000枚を通して画像濃度、カブリ共に高く、飛散も見られた。

【0266】添加剤(III)が多過ぎるためコート膜

中にオキシムが多量に残存し、撥水性が不十分のため帯電性が不足したと思われる。

【0267】実施例18

キャリア16を用い、実施例6と同様の実験を行ったところ、30℃/80%Rh下では良好な結果が得られたが、30℃/90%Rh下では、5000枚後に画像濃度及びカブリの増加が見られ、飛散も発生した。

【0268】添加剤(IV)が多過ぎたため未反応の添加剤が多量にポリマー中に残存し、膜の強靱性が不足して耐久性が低いと思われる。

【0269】実施例19

キャリア19を用い、実施例6と同様の実験を行ったところ、30℃/80%Rh下では良好な結果が得られたが、30℃/90%Rh下では、初期から耐久5000枚を通して画像濃度及びカブリ共に高く、飛散レベルも悪かった。

【0270】樹脂成分(I)が含有されていないために被膜に弾力性が不足し、もろいために耐久によりはがれが生じて帯電量が低下したこと、及び架橋成分が多いため架橋剤の脱離基の膜中からの離脱が妨げられ、膜の撥水性が低下したことが考えられる。

【0271】実施例20

キャリア20を用い、実施例6と同様の実験を行ったところ、30℃/80%Rh下では良好な結果が得られたが、30℃/90%Rh下では、5000枚後に画像濃度及びカブリの増加が生じ、飛散も見られた。

【0272】樹脂成分(III)が多過ぎて架橋剤の脱離基の残存量が多いこと、及び、被膜がもろいため、耐久中にはがれが起きてしまったことが原因と思われる。

【0273】実施例21

キャリア21を用い、実施例6と同様の実験を行ったところ、30℃/80%Rh下では良好な結果が得られたが、30℃/90%Rh下では、5000枚後に画像濃度及びカブリが増加し、飛散も見られた。

【0274】樹脂成分(I)が含有されていないために被膜が比較的もろく、耐久中に破損してしまったためと思われる。

【0275】実施例22

キャリア22を用い、実施例6と同様の実験を行ったところ、30℃/80%Rh下では良好な結果が得られたが、30℃/90%Rh下では、耐久5000枚後に画像濃度及びカブリ共に増加し、飛散も見られた。

【0276】樹脂成分(I)が多過ぎて被膜の強靱性が不足し、耐久性が不足したと思われる。

【0277】実施例23

キャリア24を用い、トナー濃度を7%とする以外は実施例6と同様の実験を行ったところ、30℃/80%Rh下では良好な結果が得られたが、30℃/90%Rh下では、初期特性は良好であったが5000枚後の画像濃度及びカブリ共に上昇し、飛散も見られた。キャリア

表面積が小さいため帯電速度が低下したことに加え、コ * する。
 ア表面の凸凹とシリコーン樹脂との組み合わせの効果が 【0278】
 低下したため、被膜の耐久性が低下したためと思われ * 【表4】

表 4

	キャリア No	30℃/80%Rh下					30℃/90%Rh下				
		初 期		耐久5000枚後			初 期		耐久5000枚後		
		マクベス 画像濃度	カブリ 濃 度	マクベス 画像濃度	カブリ 濃 度	飛 散 レベル	マクベス 画像濃度	カブリ 濃 度	マクベス 画像濃度	カブリ 濃 度	飛 散 レベル
実施例 6	8	1.50	0.7	1.53	0.9	◎	1.51	0.9	1.54	1.0	○
実施例 7	9	1.50	0.8	1.55	1.1	◎	1.51	0.9	1.57	1.1	○
実施例 8	10	1.56	1.0	1.60	1.3	◎	1.58	1.1	1.62	1.5	○△
実施例 9	11	1.55	1.0	1.60	1.4	◎	1.57	1.2	1.62	1.6	○△
実施例10	12	1.61	1.4	1.63	1.7	◎	1.62	1.5	1.64	1.8	○△
実施例11	13	1.54	0.9	1.61	1.5	◎	1.55	1.0	1.64	1.7	○△
実施例12	17	1.61	1.5	1.62	1.7	◎	1.61	1.6	1.62	1.8	○△
実施例13	18	1.49	1.0	1.57	1.6	◎	1.50	1.0	1.60	1.8	○△
実施例14	23	1.61	1.1	1.64	1.6	◎	1.62	1.2	1.65	1.9	○△
実施例15	25	1.51	1.0	1.54	1.1	◎	1.52	1.0	1.55	1.1	○
実施例16	14	1.56	1.3	1.68	1.9	○	1.59	1.4	1.73	2.2	△
実施例17	15	1.61	1.4	1.67	1.9	○△	1.63	1.6	1.70	2.2	×
実施例18	16	1.55	1.0	1.63	1.8	○	1.57	1.1	1.67	2.0	△
実施例19	19	1.62	1.5	1.65	1.9	○△	1.63	1.7	1.66	2.2	×
実施例20	20	1.57	1.3	1.66	2.0	○△	1.59	1.5	1.69	2.5	×
実施例21	21	1.50	1.1	1.62	1.9	○	1.52	1.2	1.66	2.1	△
実施例22	22	1.60	1.4	1.64	1.8	○	1.61	1.6	1.65	2.0	△
実施例23	24	1.57	1.1	1.65	1.9	○	1.59	1.2	1.68	2.1	△

(表中◎：全く見られず、○：良好：、○△：実用上問題無し、△：問題有り、×：悪い)

【0279】カブリの評価は、東京電色社製のREFLECTOMETER MODEL TC-6DSを使用し、シアントナー画像ではamberフィルターを使用し、下記式より算出した。数値が小さい程、カブリが少ない。

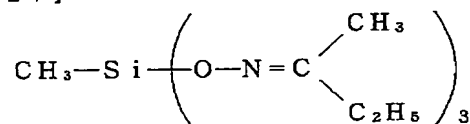
【0280】カブリ(反射率)(%) = 標準紙の反射率(%) - サンプルの非画像部の反射率(%)

【0281】(キャリアの製造例26)トルエン20部、ブタノール20部、水20部、氷40部を四つ口フラスコにとり、攪拌しながら、CH₃SiCl₃ 15モルと(CH₃)₂SiCl₂ 10モルとの混合物40部を加え、更に30分間攪拌した後、60℃で1時間縮合反応を行った。その後シロキサンを水で十分に洗浄し、トルエン-キシレン-ブタノール混合溶媒に溶解して、固型分10%のシリコーンワニスに調製した。

【0282】このシリコーンワニスにシロキサン固型分に対して、2.0重量%の下記式で示す硬化剤

【0283】

【外27】



を加え、キャリア被覆溶液を作製した。

【0284】この被覆溶液を塗布機(岡田精工社製：スピラコータ)により平均粒径45μmのCu-Zn組成の球形フェライト粒子に樹脂被覆量が0.3重量部となるよう塗布した。

【0285】得られた塗布後のキャリアを60℃、1時間乾燥して溶剤を除去後、さらに200℃、1時間加熱して樹脂被覆キャリア1を得た。

【0286】このキャリア物性を表5及び6に示す。

* 脂被覆キャリア27～38を得た。

【0287】（キャリアの製造例27～38）キャリア

【0288】

の製造例19と同様にして、表5及び6に示す条件で樹木

【表5】

表 5

キャリアNo	硬化剤	添加量	樹脂コート量a	キャリア比表面積S	(a/S) × 10 ⁴
26	$\text{CH}_3\text{—Si}\left(\text{O—N}=\text{C}\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5/3 \end{array}\right)$	2.0	0.3	340	8.2
27	$\text{CH}_3\text{—Si}\left(\text{O—N}=\text{C}\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5/3 \end{array}\right)$	2.0	0.5	340	14.7
28	$\text{CH}_3\text{—Si}\left(\text{O—N}=\text{C}\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5/3 \end{array}\right)$	2.0	2.0	340	58.8
29	$\text{CH}_3\text{—Si}\left(\text{O—N}=\text{C}\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5/3 \end{array}\right)$	2.0	0.1	340	2.9
30	$\text{CH}_3\text{—Si}\left(\text{O—N}=\text{C}\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5/3 \end{array}\right)$	2.0	0.05	340	1.5
31	$\text{CH}_3\text{—Si}\left(\text{O—N}=\text{C}\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5/3 \end{array}\right)$	2.0	1.0	340	29.4
32	$\text{HO—}\langle\bigcirc\rangle\text{—Si}\left(\text{O—N}=\text{C}\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5/3 \end{array}\right)$	2.0	1.0	340	29.4
33	$\text{C}_2\text{H}_5\text{—Si}\left(\text{O—N}=\text{C}\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5/3 \end{array}\right)$	2.0	1.0	340	29.4
34	$\text{CH}_3\text{—Si—(OCH}_3)_3$	2.0	1.0	340	29.4
35	$\text{CH}_3\text{—Si}\left(\text{O—N}=\text{C}\begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{C}_2\text{H}_5/3 \end{array}\right)$	2.0	0.5	450	11.1
36	$\text{CH}_3\text{—Si}\left(\text{O—N}=\text{C}\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5/3 \end{array}\right)$	2.0	0.5	550	9.1
37	なし	—	0.3	340	8.8
38	$\text{CH}_3\text{—Si}\left(\text{O—N}=\text{C}\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5/3 \end{array}\right)$	12.0	0.3	340	8.8

【0289】

【表6】

表 6

キャリア No.	Si/C	金属原子数 (個数%)	500Vの電 圧印加時 の電流値 (μ A)	重量平 均粒径 (μ m)	28 μ m以 上35 μ m 未満の粒 径のキャ リア粒子 (重量%)	35 μ m以 上43 μ m 未満の粒 径のキャ リア粒子 (重量%)	74 μ m以 上の粒径 のキャリ ア粒子 (重量%)
26	0.72	3.7	75	46	15	31	0
27	0.72	2.1	60	47	12	30	0
28	0.72	0.05	15	50	5	21	0.1
29	0.72	4.7	145	45	17	34	0
30	0.72	9	210	45	17	34	0
31	0.72	0.2	30	48	9	27	0
32	0.72	0.4	40	48	9	27	0
33	0.72	0.3	35	48	8	26	0
34	0.72	8	205	48	9	27	0
35	0.72	3.2	70	47	11	31	0
36	0.72	4.1	95	47	12	30	0
37	0.71	9	215	48	1	40	0
38	0.72	10	230	50	6	21	0.2

【0290】(実施例24) 前述のシアントナー5とキャリア26とをトナー濃度5%で混合して、二成分系現像剤を作製しカラー複写機CLC500(キヤノン製)を用い、現像コントラスト300Vで画像面積比率25%のオリジナル原稿を用いて、23℃/65%Rh下で1万枚の画出しをした結果を表6に示した。表6より、上述の二成分系現像剤は、耐刷試験における変動も小さく、1万枚後の飛散も問題なく、非常に良好であることがわかる。評価結果を表7に示す。

【0291】(実施例25乃至29及び比較例5乃至9) 実施例24で用いたキャリア26に代えて表6に示したキャリアを表7で示すようにそれぞれ用いることを除いては、実施例24と同様にして二成分系現像剤を調

製し、同様にして評価を行った。評価結果を表7に示す。

【0292】(実施例30及び31) 実施例24で用いたキャリア26に代えて、表6に示したキャリアを表7で示すようにそれぞれ用い、さらにトナー濃度を6%、現像コントラストを250V(実施例30)及びトナー濃度を7%、現像コントラストを220V(実施例31)にそれぞれ変更することを除いては、実施例24と同様にして二成分系現像剤を調製し、同様にして評価を行った。評価結果を表7に示す。

【0293】

【表7】

表 7

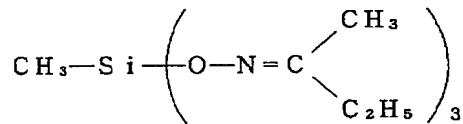
	キャリア No.	画像濃度	カブリ	耐久性	トナー飛散
実施例 24	26	◎	~1.2%	◎	◎
実施例 25	27	○	~1.2%	◎	◎
実施例 26	29	◎	~1.5%	○	○
実施例 27	31	◎	~1.5%	○	○
実施例 28	32	◎	~1.5%	◎	○
実施例 29	33	◎	~1.6%	◎	○
実施例 30	35	○	~1.2%	○	◎
実施例 31	36	○	~1.2%	○	◎
比較例 5	28	×	~1.5%	△	○
比較例 6	30	○	~2.0%	△	×
比較例 7	34	○	~2.0%	×	×
比較例 8	37	○	~2.5%	×	×
比較例 9	38	△	~3.5%	×	×

【0294】（キャリアの製造例39）トルエン20部、ブタノール20部、水20部、氷40部を四つ口フラスコにとり、攪拌しながら CH_3SiCl_2 、15モルと $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 、10モルとの混合物40部を加え、更に30分間攪拌した後、60℃で1時間縮合反応を行った。その後シロキサンを水で十分に洗浄し、トルエン-キシレン-ブタノール混合溶媒に溶解して固型分10%のシリコンワニスを調製した。

【0295】このシリコンワニスにシロキサン固型分に対して2.0重量%の下記式で示す硬化剤、

【0296】

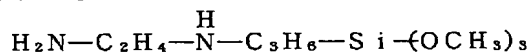
【外28】



及び、2.0重量%の下記式で示すアミノシランカップリング剤、

【0297】

【外29】



を添加し、キャリア被覆溶液を作製した。

【0298】この被覆溶液を塗布機（岡田精工社製：スピラコータ）により、表8に示すキャリア芯材Aに樹脂コート量が0.3重量%となるように塗布し、コーティングキャリア39を得た。

【0299】このキャリア39は、キャリア粒子表面のXPS測定のアノ数の比が、 $\text{Si}/\text{C}=0.5$ であり、金属原子であるCu、Zn、Feのアノ数の合計が、0.5個数%であり、重量平均粒径45 μm 、重量分布において26 μm 以上35 μm 未満の粒径のキャリア粒子が16重量%、35 μm 以上43 μm 未満の粒径のキャリア粒子が15重量%、74 μm 以上の粒径のキャリア粒子が0重量%、500Vの電圧を印加したときの電流値が68 μA であった。

【0300】（キャリア製造例40~49）キャリア製造例39で用いたキャリア芯材、被覆溶液及び被覆量を表8に示すように変更し、キャリア製造例39と同様にしてコーティングキャリア40~49を作成した。

【0301】上記のコーティングキャリア39~49の物性を表8に示す。

【0302】

【表8】

表 8

キャリアNo	キャリア739	キャリア740	キャリア741	キャリア742	キャリア743	キャリア744	キャリア745	キャリア746	キャリア747	キャリア748	キャリア749
キャリア芯材	A	B	C	A	A	A	D	D	A	A	A
組成 (酸化物換算 での組成比率)	Cu-Zn-Fe (15:15:70)	Cu-Zn-Fe (15:15:70)	Cu-Zn-Fe (15:15:70)	Cu-Zn-Fe (15:15:70)	Cu-Zn-Fe (15:15:70)	Cu-Zn-Fe (15:15:70)	Cu-Zn-Fe (15:15:70)	Cu-Zn-Fe (15:15:70)	Cu-Zn-Fe (15:15:70)	Cu-Zn-Fe (15:15:70)	Cu-Zn-Fe (15:15:70)
飽和磁化(A ^m /kg)	64	64	64	64	64	64	64	64	64	64	64
残留磁化(A ^m /kg)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
重量平均粒径(μm)	45	64	23	45	45	45	34	34	45	45	45
組上5μm以下の微粉の割合(重量%)	17重量%	0.6重量%	55重量%	17重量%	17重量%	17重量%	40重量%	40重量%	17重量%	17重量%	17重量%
組上8μm以下の微粉の割合(重量%)	15重量%	4.1重量%	5.0重量%	15重量%	15重量%	15重量%	31重量%	31重量%	15重量%	15重量%	15重量%
7μm以上の微粉の割合(重量%)	0	20.0重量%	0	0	0	0	0	0	0	0	0
アミノシランカップリング剤使用量	化合物(13) 2部	化合物(13) 2部	化合物(13) 2部	なし 0	化合物(13) 2部	化合物(13) 2部	化合物(13) 2部	化合物(13) 2部	化合物(13) 2部	化合物(11) 2部	化合物(13) 2部
硬化剤使用量	化合物(18) 2部	化合物(18) 2部	化合物(18) 2部	化合物(18) 2部	化合物(18) 2部	化合物(18) 2部	化合物(18) 2部	化合物(18) 2部	化合物(18) 2部	化合物(18) 2部	なし 0部
コート量:a	0.3	0.3	1.0	0.3	0.01	1.5	0.8	1.0	1.0	0.4	0.3
キャリアの比表面積:S	310	250	820	315	315	305	480	480	320	310	310
(a/S) × 10 ⁴	9.7	12.0	12.2	9.5	0.32	49.2	16.7	20.8	31.3	12.9	9.7
重量平均粒径(μm)	45	65	23	46	45	47	34	34	48	46	45
組上5μm以下の微粉の割合(重量%)	16重量%	0.5重量%	54重量%	15重量%	18重量%	14重量%	39重量%	39重量%	13重量%	15重量%	15重量%
組上8μm以下の微粉の割合(重量%)	15重量%	4.2重量%	5.3重量%	19重量%	15重量%	12重量%	33重量%	32重量%	17重量%	15重量%	15重量%
7μm以上の微粉の割合(重量%)	0	20.3重量%	0	0.8重量%	0	0	0	0	0	0	0
50Vの電圧印加時の電流値(μA)	68	70	180	75	315	17	90	80	25	40	72
Si/C	0.5	0.6	0.5	0.4	0.6	0.8	0.6	0.6	0.6	0.7	0.4
金属原子数(個数%)	1.6	1.3	5.5	1.7	6.8	0.2	2.2	2.1	0.3	1.2	1.7

キャリア芯材

被覆溶液

コーティングキャリア

【0303】(トナーの製造例6)

- ・プロポキシ化ビスフェノールとフマル酸を縮合して得られたポリエステル樹脂100部
- ・フタロシアニン顔料 4部
- ・ジ-tert-ブチルサリチル酸のクロム錯体 4部

【0304】上記原材料をヘンシェルミキサーにより十分に予備混合を行い、2軸押出式混練機により熔融混練し、冷却後ハンマーミルを用いて約1~2mm程度に粗粉碎し、次いでエアージェット方式による微粉碎機で微粉碎した。さらに得られた微粉碎物を分級して、重量平均粒径が8.3μmである負摩擦帯電性のシアン色の粉

40 体(トナー)を得た。

【0305】上記シアン色の粉体100部と、水系中でnC₄H₉-Si-(O₂)₂を15部、100cStのジメチルポリシロキサンエマルジョンを5部で処理した球状のアナターゼ型酸化チタン微粉末(平均粒径0.05μm、疎水化度60%、透過率65%)1.0部とを、ヘンシェルミキサー混合し、シアントナー6を得た。

【0306】実施例32

上記シアントナー6を6部に対し、表7のキャリア39を94部混合して二成分系現像剤とした。

50

【0307】上記二成分系現像剤を用いて、市販のキャノン製カラー複写機（CLC-550、現像スリーブに現像主極960ガウスを持つ5極構成のマグネットローラー内蔵）の改造機を用いて、図1の交番電界を重畳して23℃/60%Rh下で試験した。

【0308】現像条件は $V_{c,ant} = 250V$ 、 $V_{b,ex} = -130V$ と設定した。

【0309】その結果、3万枚及び4万枚の耐刷後でもハイライト再現にすぐれたオリジナルチャートを忠実に再現する画像濃度1.6～1.7の良好な画像が得られた。また連続複写中もキャリア付着や濃度変動のない画像が得られ、現像剤濃度制御も良好で安定したものであった。

【0310】さらに、23℃/5%Rh下及び30℃/80%Rh下で4万枚の画出しを行ったところ、良好な結果が得られた。結果を表9及び10に示す。

【0311】実施例33

実施例32で用いたキャリア39に代えてキャリア40を使用して、実施例32と同様に試験を行ったところ、23℃/60%Rh下での3万枚後まで表9に示す通り実用上問題ない結果であった。4万枚後では表10に示す通りトナー飛散が生じた。30℃/80%Rh下及び23℃/5%Rh下での評価は行わなかった。

【0312】比較例10

実施例32で用いたキャリア39に代えてキャリア41を使用して、実施例32と同様に試験を行ったところ、23℃/60%Rh下での3万枚後で表9に示す通りキャリア付着が生じた。4万枚後では、表10に示す通りベタ画像の均一性が低下し、さらにキャリア付着も生じていた。30℃/80%Rh下及び23℃/5%Rh下での評価は行わなかった。

【0313】実施例34

実施例33において、トナー濃度を4%として試験を行ったところ、23℃/60%Rh下での3万枚後まで表9に示す通り実用上問題ない結果であった。4万枚後では表10に示す通り実施例33に比較してトナー飛散は向上したが、ハーフトーン均一性、ベタ画像均一性及び細線再現性が低下した。30℃/80%Rh下及び23℃/5%Rh下での評価は行わなかった。

【0314】比較例11

比較例10において、トナー濃度を9%として試験を行ったところ、23℃/60%Rh下での3万枚後にキャリア付着が生じた。4万枚後では、表10に示す通りキャリア付着が生じていた。30℃/80%Rh下及び23℃/5%Rh下での評価は行わなかった。

【0315】実施例35

実施例32で用いたキャリア39に代えてキャリア42を使用して、実施例32と同様に試験を行ったところ、23℃/60%Rh下での3万枚後及び4万枚まで表9及び表10に示す通り実用上問題ない結果であった。3

0℃/80%Rh下では、4万枚後に表10に示す通りカブリ及びトナー飛散が発生した。23℃/5%Rh下での評価は行わなかった。

【0316】比較例12

実施例32で用いたキャリア39に代えてキャリア43を使用して実施例32と同様に試験を行ったところ、23℃/30%Rh下での3万枚後で表9に示す通りカブリの発生、ハーフトーン均一性の劣化及びキャリア付着が生じていた。4万枚後では、表10に示す通りさらにベタ均一性も劣化した。30℃/80%Rh下及び23℃/5%Rh下での評価は行わなかった。

【0317】実施例36

実施例32で用いたキャリア39に代えてキャリア44を使用して実施例32と同様に試験を行ったところ、23℃/30%Rh下での3万枚後及び4万枚後まで表9及び表10に示す通り実用上問題ない結果であった。30℃/80%Rhでは、表10に示す通り4万枚後まで実用上問題ない結果であったが、23℃/5%Rh下では4万枚後にカブリの発生及びベタ均一性の劣化が生じた。

【0318】実施例37及び38

実施例32で用いたキャリア39に代えてキャリア45及びキャリア46を使用して、実施例32と同様にそれぞれ試験を行ったところ、表9及び表10に示す通り、良好な結果が得られた。

【0319】実施例39

実施例32で用いたキャリア39に代えてキャリア47を使用して、実施例32と同様に試験を行ったところ、表9及び表10に示す通り23℃/60%Rh下及び30℃/80%Rh下では、実用上問題ない結果であった。23℃/5%Rh下での評価は行わなかった。

【0320】実施例40及び41

実施例32で用いたキャリア39に代えてキャリア48及び49を使用して、実施例32と同様にそれぞれ試験を行ったところ、表9及び表10に示す通り良好な結果が得られた。

【0321】

【表9】

表 9

	実施例32	実施例33	比較例10	実施例34	比較例11	実施例35	比較例12	実施例36	実施例37	実施例38	実施例39	実施例40	実施例41
キャリアNo	39	40	41	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49
トナーNo	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
トナー濃度	6%	6%	6%	4%	9%	6%	6%	6%	8%	8%	6%	6%	6%
交流電界	図1	図1	図1	図1	図1	図1	図1	図1	図1	図1	図1	図1	図1
23℃/60%Rh													
画像濃度	1.6~1.7	1.7~1.8	1.4~1.6	1.2~1.3	1.9~2.0	1.6~1.7	1.5~1.7	1.4~1.5	1.7~1.8	1.7~1.8	1.5~1.7	1.7~1.8	1.6~1.7
カブリ	~0.7%	~1.2%	~0.8%	~1.6%	~2.3%	~1.0%	~2.6%	~1.8%	~0.8%	~0.9%	~0.9%	~0.8%	~1.0%
3万枚後	◎	◎	△	△	◎	◎	×	◎	◎	◎	◎	◎	◎
ハーフトーン均一性	◎	◎	△	△	◎	◎	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎
ベタ均一性	◎	◎	△	△	◎	◎	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎
細線再現性	◎	◎	△	△	◎	◎	△	△	◎	◎	◎	◎	◎
キャリア付着	◎	◎	×	◎	×	◎	×	△	◎	◎	△	◎	◎
トナー飛散	◎	△	◎	◎	△	△	△	△	◎	◎	◎	◎	◎

評価：◎…優、○…良、△…実用上問題なし、×…実用上問題あり

(38)

特開平7-287422

74

【0322】

【表10】

10

20

30

表 10

	実施例32	実施例33	比較例10	実施例34	比較例11	実施例35	比較例12	実施例36	実施例37	実施例38	実施例39	実施例40	実施例41
キャリアNo	39	40	41	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49
トナーNo	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
トナー濃度	6%	6%	6%	4%	5%	6%	6%	6%	8%	8%	6%	6%	6%
交換電界	図1	図1	図1	図1	図1	図1	図1	図1	図1	図1	図1	図1	図1
23℃/60%Rh	1.6~1.7	1.7~1.9	1.3~1.6	1.2~1.3	1.9~2.0	1.4~1.7	1.4~1.7	1.4~1.5	1.7~1.8	1.7~1.8	1.5~1.7	1.7~1.8	1.6~1.7
画像濃度	~0.8%	~2.0%	~1.0%	~2.5%	~2.7%	~1.5%	~3.1%	~2.0%	~0.9%	~1.0%	~1.3%	~1.0%	~1.5%
カブリ	◎	△	△	×	○	○	×	○	○	○	○	◎	◎
ハーフトーン均一性	◎	○	×	×	△	○	×	○	◎	◎	○	◎	◎
ベタ均一性	◎	△	△	×	○	◎	△	△	◎	◎	○	◎	◎
細線再現性	◎	△	△	×	○	◎	△	△	◎	◎	○	◎	◎
キャリア付着	◎	◎	×	◎	×	○	×	△	◎	◎	△	◎	○
トナー飛散	◎	×	◎	○	△	△	△	△	◎	○	△	◎	○
30℃/80%Rh	1.6~1.7	-	-	-	-	1.7~1.9	-	1.5~1.9	1.7~1.8	1.7~1.8	1.5~1.7	1.7~1.8	1.6~1.7
画像濃度	~1.0%	-	-	-	-	~2.5	-	~1.5%	~1.0%	~1.3%	~1.8%	~1.2%	~1.5%
カブリ	◎	-	-	-	-	△	-	△	○	◎	○	◎	◎
ハーフトーン均一性	◎	-	-	-	-	○	-	○	◎	◎	○	◎	◎
ベタ均一性	◎	-	-	-	-	△	-	△	◎	◎	○	◎	◎
細線再現性	◎	-	-	-	-	△	-	△	◎	◎	○	◎	◎
キャリア付着	◎	-	-	-	-	◎	-	△	◎	◎	△	◎	○
トナー飛散	◎	-	-	-	-	×	-	△	◎	○	△	○	○
23℃/5%Rh	1.5~1.6	-	-	-	-	1.2~1.6	-	1.2~1.6	1.6~1.7	1.5~1.7	-	1.5~1.7	1.7~1.8
画像濃度	~1.0%	-	-	-	-	~2.3%	-	~2.3%	~1.0%	~1.3%	-	~1.3%	~1.5%
カブリ	◎	-	-	-	-	△	-	△	○	◎	-	◎	◎
ハーフトーン均一性	◎	-	-	-	-	×	-	×	◎	◎	-	◎	◎
ベタ均一性	◎	-	-	-	-	△	-	△	◎	◎	-	◎	◎
細線再現性	◎	-	-	-	-	△	-	△	◎	◎	-	◎	◎
キャリア付着	◎	-	-	-	-	△	-	△	◎	◎	-	◎	◎
トナー飛散	◎	-	-	-	-	△	-	△	◎	○	-	◎	◎

評価：◎…優、○…良、△…実用上問題なし、×…実用上問題あり

4 万枚後

【0323】参考例2

実施例32において交換電界を図2に示すものに変える以外は、実施例32と同様に試験を行ったところ、23℃/60%Rh下での3万枚後では表11に示す通り実用上問題ない結果であったが、4万枚後では表12に示す通り、実施例32に比較して画像濃度が低くなりカブリが低下した。

【0324】実施例42及び43

実施例32において交換電界を図3及び図4に示すものに変える以外は、実施例32と同様に試験を行ったところ、表11及び表12に示す通り良好な結果が得られ

た。特に実施例42は実施例43に比較して環境変動による影響が少なくより良好であった。

【0325】(トナーの製造例7及び8)トナーの製造例6において酸化チタン微粒子を使用しないトナー7及び疎水性シリカR972(日本アエロジル)を使用したトナー8をそれぞれ作製した。

【0326】参考例3

実施例32で用いたトナー6に代えてトナー7を使用し実施例32と同様に試験をしたところ、23℃/60%Rh下では表11及び表12に示す通りカブリの発生、ハーフトーン均一性、ベタ均一性及び細線再現性が

低下した。30℃/80%Rh下及び23℃/5%Rh下での評価は行わなかった。

【0327】実施例44

実施例32で用いたトナー6に代えてトナー8を使用して実施例32と同様に試験を行ったところ、23℃/60%Rh下の3万枚後では、表11に示す通り実用上問題結果であった。4万枚後は、表12に示す通りカブリの発生及びベタ均一性が低下した。30℃/80%Rh下及び23℃/5%Rh下での評価は行わなかった。

【0328】(トナーの製造例9)トナーの製造例6で用いた酸化チタン微粒子に代えて、平均粒径0.4μm、疎水化度50%の顔料用酸化チタン微粒子を使用してトナー9を作製した。

【0329】参考例4

実施例32で用いたトナー6に代えてトナー9を使用して実施例32と同様に試験を行ったところ、表11及び表12に示す通り23℃/60%Rh下での3万枚にカブリが発生し、ハーフトーン均一性が低下した。さらに4万枚後ではさらに細線再現性が低下し、かつトナー飛散が生じた。30℃/80%Rh下及び23℃/5%Rh下での評価は行わなかった。

【0330】(トナーの製造例10)トナーの製造例6で用いた酸化チタン微粒子に代えて、球状のアナターゼ型の親水性酸化チタンをメタノール95部/水5部の混合溶媒中にn-C₄H₉-Si-(OCH₃)₂を添加した後、ヘンシェルミキサーで混合処理/乾燥/解砕した、平均粒径0.07μm、疎水化度45%、透過率40%の酸化チタン微粒子を使用する以外は同様にしてトナー10を作製した。

【0331】実施例45

実施例32で用いたトナー6に代えてトナー10を使用して実施例32と同様に試験を行ったところ、表11及び表12に示す通り良好な結果が得られた。

【0332】(トナー製造例11)トナー製造例6で用いた酸化チタン微粒子に代えて、球状のルチル型親水性酸化チタンを使用して得られた平均粒径0.03μm×0.10μm、疎水化度50%、透過率50%の酸化チタン微粒子を使用する以外は同様にしてトナー11を作製した。

【0333】実施例46

実施例32で用いたトナー6に代えてトナー11を使用して実施例32と同様に試験を行ったところ、表11及び表12に示す通り良好な結果が得られた。

【0334】(トナーの製造例12)トナー製造例6で用いた酸化チタン微粒子に代えて、ジメチルポリシロキサンを使用しない以外は同様にして得られた平均粒径0.05μm、疎水化度55%、透過率60%の酸化チタン微粒子を使用する以外は同様にしてトナー12を作製した。

【0335】実施例47

実施例32で用いたトナー6に代えてトナー12を使用して実施例32と同様に試験を行ったところ、表11及び表12に示す通り良好な結果が得られた。

【0336】(トナーの製造例13)トナー製造例12で使用した酸化チタン微粒子に加え、更に、100cStのジメチルポリシロキサンをヘンシェルミキサーで添加混合し、乾燥、解砕して、平均粒径0.07μm、疎水化度65%、透過率50%の酸化チタン微粒子を5部使用する以外は同様にしてトナー13を得た。

【0337】実施例48

実施例32で用いたトナー6に代えてトナー13を使用して実施例32と同様に試験を行ったところ、表11及び表12に示す通り良好な結果が得られた。

【0338】

【表11】

表 11

	参考例2	実施例42	実施例43	参考例3	実施例44	参考例14	実施例45	実施例46	実施例47	実施例48
キャリアNo トナーNo トナー濃度 交流電界	39 6 6% 図2	39 6 6% 図3	39 6 6% 図4	39 7 6% 図1	39 8 6% 図1	39 9 6% 図1	39 10 6% 図1	39 11 6% 図1	39 12 6% 図1	39 13 6% 図1
23℃/60%Rh 画像濃度	1.3~1.4 ~1.7%	1.6~1.7 ~0.5%	1.6~1.7 ~0.5%	1.2~1.5 ~2.2%	1.2~1.3 ~1.5%	1.6~1.7 ~1.6%	1.5~1.6 ~0.9%	1.6~1.7 ~1.0%	1.6~1.7 ~0.7%	1.6~1.7 ~0.8%
3カブリ	△	◎	○	×	○	×	○	◎	◎	◎
万ハーフトーン均一性	△	◎	◎	×	△	×	○	◎	○	◎
枚ベタ均一性	△	◎	◎	×	○	△	○	○	◎	○
後細線再現性	△	◎	◎	○	△	△	○	◎	◎	○
キャリア附着	○	◎	○	○	△	△	○	◎	◎	○
トナー飛散	◎	◎	◎	△	△	△	◎	◎	◎	◎

(41)

特開平7-287422

80

[0339]

[表12]

10

20

30

表 12

	参考例2	実施例42	実施例43	参考例3	実施例44	参考例4	実施例45	実施例46	実施例47	実施例48
キャリアNo	39	39	39	39	39	39	39	39	39	39
トナーNo	6	6	6	7	8	9	10	11	12	13
トナー濃度	6%	6%	6%	6%	6%	6%	6%	6%	6%	6%
交流電界	図2	図3	図4	図1	図1	図1	図1	図1	図1	図1
23℃/60%Rh 画像濃度	1.2~1.4 ~2.2%	1.6~1.7 ~0.7%	1.6~1.7 ~0.7%	1.2~1.5 ~2.5%	1.2~1.3 ~2.0%	1.4~1.7 ~2.1%	1.5~1.6 ~1.3%	1.6~1.7 ~1.3%	1.6~1.7 ~1.0%	1.5~1.7 ~1.2%
カブリ	△	◎	◎	×	△	×	○	○	◎	○
ハーフトーン均一性	△	◎	◎	×	×	×	○	○	○	◎
ベタ均一性	△	◎	◎	×	○	×	○	○	◎	○
細線再現性	△	◎	◎	×	△	△	○	◎	◎	○
キャリア付着	○	◎	◎	○	△	△	○	◎	◎	○
トナー飛散	◎	◎	◎	×	△	×	○	○	◎	◎
30℃/80%Rh 画像濃度	-	1.7~1.8 ~1.0%	1.7~1.8 ~1.0	-	-	-	1.5~1.7 ~1.5%	1.6~1.7 ~1.5%	1.6~1.8 ~1.0%	1.6~1.7 ~1.1%
カブリ	-	◎	◎	-	-	-	○	○	◎	○
ハーフトーン均一性	-	◎	◎	-	-	-	○	○	○	◎
ベタ均一性	-	◎	◎	-	-	-	○	○	◎	○
細線再現性	-	◎	◎	-	-	-	○	○	◎	○
キャリア付着	-	◎	◎	-	-	-	○	◎	◎	○
トナー飛散	-	◎	◎	-	-	-	○	○	○	○
23℃/5%Rh 画像濃度	-	1.6~1.7 ~0.9%	1.5~1.6 ~1.3%	-	-	-	1.6~1.7 ~1.5%	1.4~1.6 ~1.5%	1.5~1.6 ~0.9%	1.5~1.6 ~1.1%
カブリ	-	◎	◎	-	-	-	○	○	○	○
ハーフトーン均一性	-	◎	◎	-	-	-	○	○	◎	○
ベタ均一性	-	◎	◎	-	-	-	○	○	◎	○
細線再現性	-	◎	◎	-	-	-	○	○	◎	○
キャリア付着	-	◎	◎	-	-	-	○	○	◎	○
トナー飛散	-	◎	◎	-	-	-	○	○	◎	○

4 万 枚 後

【0340】

【発明の効果】本発明においては、キャリアがキャリア芯材及び該キャリア芯材を被覆するシリコン樹脂被覆層を有するキャリア粒子によって構成されており、該キャリア粒子は、XPS測定におけるキャリア粒子表面に存在する珪素原子と炭素原子との原子数の比が下記条件、

$$Si/C = 0.1 \sim 2.0$$

を満たし、かつ該キャリア粒子表面には、金属原子が0.1~5個数%存在することから、(1)トナーの帯電の立ち上がりを良好にすることができ、トナーの外添

40 剤の付着が生じにくく、さらに低湿下でのチャージアップや高湿下での帯電のリークが生じにくく、各環境下においてトナーを良好に帯電し、安定した画像を得ることが可能であり、(2)トナーに対して充分なマイナスの電荷を与えることが可能であり、かつキャリアが物理的な衝撃に強く被覆層の剥れが生じにくく、(3)大画像面積のカラー原稿の連続複写を行っても画像濃度の低下及びかすれが生じにくく、(4)連続複写を行っても機内でのトナーの飛散が生じにくく、かつカブリのない鮮明な画像であり、画像濃度が高く細線再現性及びハイライト部の階調性に優れた画像形成が可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例を用いた交流電界のパターンを示す図である。

【図2】本発明の参考例を用いた交流電界のパターンを示す図である。

【図3】本発明の実施例で用いた交流電界のパターンを示す図である。

【図4】本発明の実施例に用いた交流電界のパターンを示す図である。

【図5】本発明の画像形成方法を実施し得る画像形成装置の概略説明図である。

【符号の説明】

1 現像スリーブ（現像剤担持体）

*

* 2 磁石

3 第1搬送スクリュー

4 第2搬送スクリュー

5 規制ブレード（現像剤層厚規制部材）

6 現像容器

7 隔壁

8 補給用トナー

9 現像剤

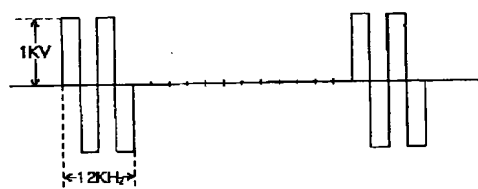
10 補給口

11 感光ドラム（潜像保持体）

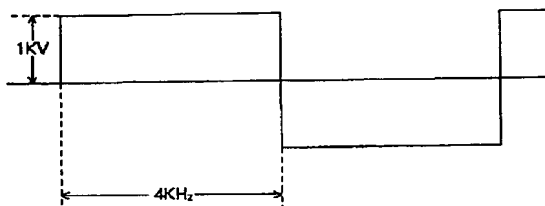
12 現像装置

13 バイアス印加手段

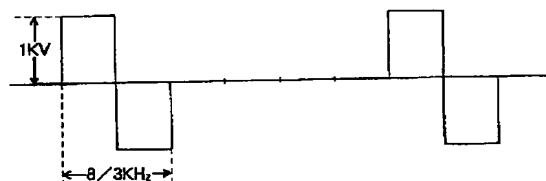
【図1】



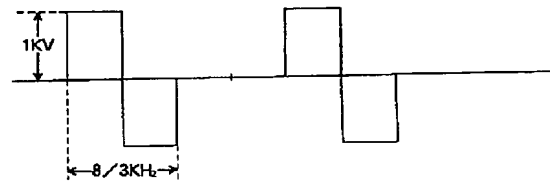
【図2】



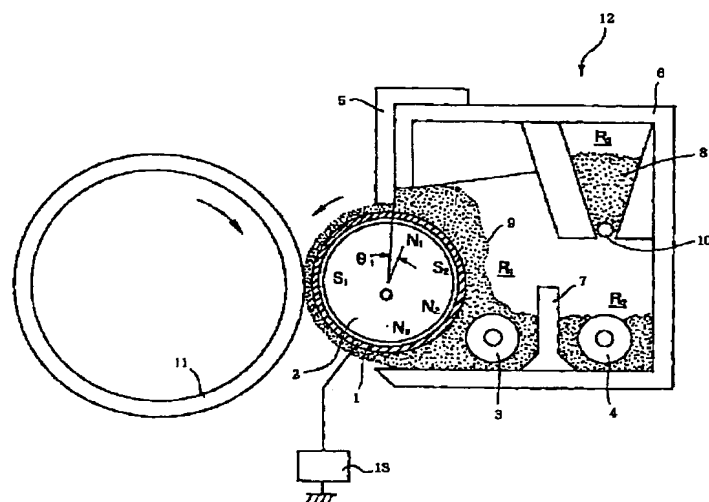
【図3】



【図4】



【図5】



【手続補正書】

【提出日】平成6年11月1日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項11

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項11】 トナー及びキャリアを有する二成分系
現像剤において、該キャリアは、キャリア芯材及び該キ*

*キャリア芯材を被覆するシリコン樹脂被覆層を有するキ
ャリア粒子によって構成されており、該キャリア粒子
は、XPS測定によるキャリア粒子表面に存在する珪素
原子と炭素原子との原子数の比が下記条件
 $Si/C = 0.1 \sim 2.0$
を満たし、かつ該キャリア粒子表面には、金属原子が
 $0.1 \sim 5$ 個数%存在することを特徴とする二成分系現
像剤。

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 特願平6-52582

(32)優先日 平6(1994)2月28日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(72)発明者 藤田 亮一

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ
ン株式会社内